BRITIS
22 F
NATURA

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

DIRECTOR : Dr. ANDRES O. M. STOPPANI

JULIO-AGOSTO 1972 — ENTREGAS I-II — TOMO CXCIV

SUMARIO

Pág.

CENTENARIO DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA 3

Bibliografía 49

ANALES DE LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

J. C. VARELA, E. PEREIRA Y T. G. KRENKEL, Actividad de la montmorillonita en el sistema reológico bentonita-agua 51

P. J. BRUNA, J. E. SICRE Y H J. SCHUMACHER, Reacciones de los átomos de flúor y de los radicales FO con compuestos N, O, F. I) Observaciones respecto del comportamiento de los átomos de flúor y radicales FO frente al ONF, FNO_2 y NO_3F. II) La cinética y el mecanismo de la reacción fotoquímica entre monóxido de difluor (F_2O) y el nitrato de flúor (NO_3F) 69

A. CHAROLA, R. JURIO Y R. MANUELE, Determinación de la constante de equilibrio del ácido cianhídrico por titulación argentimétrica y alcalimétrica simultáneas 81

SANTIAGO R. OLIVIER, ANAMARÍA ESCOFET, PABLO PENCHASZADEH Y JOSÉ M. ORENSANZ, Estudios ecológicos de la región estuarial de Mar Chiquita (Buenos Aires, Argentina). II. Relaciones tróficas interespecíficas 89

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1972

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

SOCIOS HONORARIOS

Ing. Enrique Butty
Dr. Luis F. Leloir
Dr. Selman Waksman
Dr. Florentino Ameghino †
Dr. Valentín Balbín †
Ing. Santiago E. Barabino †
Dr. Carlos Berg †
Dr. Germán Burmeister †
Ing. Vicente Castro †
Ing. Enrique Chanourdie †
Dr. Carlos Darwin †
Dr. Alberto Einstein †
Dr. Enrique Ferri †
Dr. Angel Gallardo †
Dr. Benjamín A. Gould †
Dr. Cristóbal M. Hicken †
Dr. Eduardo L. Holmberg †
Dr. Bernardo A. Houssay †
Ing. Luis A. Huergo †
Ing. Eduardo Huergo †
Dr. Mario Isola †
Dr. Juan J. J. Kyle †
Dr. César Lombroso †
Ing. Guillermo Marconi †
Dr. J. Mendizábal Tamborel †
Dr. Walter Nernst †
Dr. R. A. Phillippi †
Dr. Guillermo Rawson †
Dr. Alfredo Sordelli †
Dr. Carlos Spegazzini †
Dr. Pedro Visca †
Dr. Estanislao S. Zeballos †

JUNTA DIRECTIVA

Presidente	Cap. de Navío (R.) Emilio L. Díaz
Vicepresidente 1º	Dr. Roberto F. Recoder
Vicepresidente 2º	Ing. Agr. Juan J. Burgos
Secretario	Ing. Agr. Eduardo Pous Peña
Prosecretario	Dr. Horacio E. Bosch
Tesorero	Dr. Benito S. Colqui
Bibliotecario	Dr. Luis A. Santaló

Vocales Titulares :

Ing. Lucio R. Ballester
Ing. Eduardo Braun Cantilo
Ing. Pablo R. Gorostiaga
Ing. Eitel Hernani Lauria
Dr. Martiniano Leguizamón Pondal
Clmte. (R) Rodolfo N. M. Panzarini
Ing. Agr. Enrique M. Sívori
Dr. Andrés O. M. Stoppani
Dr. Julio V. Uriburu

Vocales Suplentes

Dra. Sara Mabel Abecasis
Cap. de Corb. (R) Néstor C. L. Granelli
Dr. Carlos A. Márquez
Ing. Agr. Ichiro Mizuno
Dr. Ricardo Negroni
Dr. Jorge R. A. Vanossi

SECCIONES DEL INTERIOR

Comisión Directiva

San Juan

Presidente
Doctor Indalecio Carmona Ríos
Vicepresidente
Ingeniero Fernando Volponi
Secretario
Profesor César H. Guerrero
Tesorero
Doctor Duilio S. Graffigna
Vocales Titulares
Doctor Antonio Aguilar
Ingeniero Santiago S. Graffigna
Ingeniero Luis Autard
Vocales Suplentes
Doctor Pablo Alberto del Carril
Doctor Emilio Maurin Navarro
Ingeniero Humberto Quiroga Echegaray
Ingeniero Jorge G. de Luca
Revisores de Cuentas
Ingeniero Emilio L. Romito
Ingeniero Enrique Gatti
Enólogo Alberto Baistrocchi

Santa Fe

Presidente
Dr. Argentino A. Bonetto
Vicepresidente
Dr. Ezio Emiliani
Secretario
Prof. Clarice T. Pignalberi
Tesorero
Ing. Quím. Enrique A. Virasoro
Vocales
Ing. Quím. Guillermo Berraz
Ing. José M. Parera

La Plata

Presidente
Ing. Roberto Diego Cotta
Vicepresidente
Ing. Camilo B. Rodríguez
Secretario
Dr. Luis M. Boggia
Prosecretario
Ing. Horacio C. Albina
Tesorero
Dr. Teodoro G. Krenkel
Protesorero
Ing. Pedro Diego Jensen
Vocales
Dr. Max Birabén, Dr. Homero Bibiloni, Dr. Jorge J. Ronco, Dr. Rodolfo Disalvo, Dra. Ives L. Danna, Ing. Aaron Beilinson e Ing. José G. Romano Yalour.

Impreso en Imprenta Coni S.A.C.I.F.I., Perú 684, Buenos Aires, República Argentina

BRITISH MUSEUM
22 FEB 1973
NATURAL HISTORY

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

DIRECTOR: Dr. ANDRES O. M. STOPPANI

TOMO CXCIV

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1972

MIEMBROS PROTECTORES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

AGUA Y ENERGIA ELECTRICA

SERVICIOS ELECTRICOS DEL GRAN BUENOS AIRES

SHELL COMPAÑIA ARGENTINA DE PETROLEO S. A.

CENTENARIO DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

1. Introducción

El 28 de julio de 1972 se cumplió el centenario de nuestra Sociedad. El feliz acontecimiento fue celebrado con actos académicos en la Sede Central, en la Capital Federal, y en la Sección San Juan, de la ciudad homónima.

2. El acto en la Sede Central

2.1. *Asistentes*

El Salón "Florentino Ameghino" se vio colmado por una concurrencia que superaba las 250 personas.

Entre los asistentes se contaban los Señores: Ministro de Cultura y Educación de la Nación, Dr. Gustavo Malek, Gobernador de la Provincia de Buenos Aires, Brigadier (R) Miguel Moragues, Subsecretario de Coordinación Universitaria de la Nación, Dr. Ricardo R. Rodríguez, Subsecretario de Cultura de la Provincia de Buenos Aires, Prof. Osvaldo R. Abruzeci, Presidente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Ing. Orlando E. Villamayor, Presidente de la Academia Nacional de Medicina, Dr. Raúl F. Vaccarezza, Presidente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Dr. Venancio Deulofeu, Presidente de la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, Dr. Ing. Manuel F. Castello, Presidente de la Academia Argentina de Ingeniería, Clmte. (R) Antonio Marín, Rector del Instituto Tecnológico de Buenos Aires, Vicealmte. Carlos A. Garzoni, Decano de la Facultad de Medicina de Buenos Aires, Dr. Juan C. Rey, Decano de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de Buenos Aires, Dr. Raúl A. Zardini, Director del Museo de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia", Dr. José M. Gallardo, Presidente de la Comisión Nacional de Energía Ató-

mica Clmte. (R) Oscar A. Quihillalt, Presidente de la Comisión Nacional de Estudios Geo-Heliofísicos, Comodoro (R) Juan José Tasso, Presidente de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Dr. Alejandro J. Arvía, Director del Instituto Geográfico Militar, Gral. de Brigada Luis María Miró, Presidente de la Asociación Química Argentina, Dr. Emilio A. Etchegaray, Presidente de la Asociación Universitaria Argentino Norteamericana, Dr. Jorge A. Miller, Presidente de la Sociedad Argentina de Estudios Geográficos, Prof. Federico A. Daus, Presidente del Automóvil Club Argentino, Dr. César C. Carman, Director Administrativo de Shell Compañía Argentina de Petróleo, Sr. C. E. Mascardi, los ex presidentes de la Sociedad Científica Argentina Ing. Eduardo M. Huergo, Dr. Pablo Negroni e Ing. José S. Gandolfo, miembros protectores y benefactores de la Sociedad y muchas otras personalidades.

Por su parte, enviaron representantes a la celebración el Excmo. Señor Presidente de la Nación y los Señores: Comandante en Jefe del Ejército, Comandante en Jefe de la Armada, Comandante en Jefe de la Fuerza Aérea y Subsecretario de Asistencia Social y Promoción de la Comunidad de la Nación, la Academia Nacional de la Historia, la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba, el Presidente de S.E.G.B.A. y el Administrador General de Y.P.F.

2.2. *Desarrollo del Acto*

La ceremonia comenzó a las 18.45 horas y finalizó a las 20.45, ocupando el estrado las siguientes autoridades:

Presidente de la Sociedad Científica Argentina, Cap. de Navío (R) Emilio L. Díaz.

Ministro de Cultura y Educación de la Nación, Dr. Gustavo Malek.

Gobernador de la Provincia de Buenos Aires, Bdier. (R) Miguel Moragues.

Secretario de la Sociedad Científica Argentina, Ing. Agr. Eduardo Pous Peña.

Representante del Comandante en Jefe del Ejército, Cnel. Eduardo Contreras Santillán.

Representante del Comandante en Jefe de la Armada, Cap. de Navío Carlos Castro Madero.

Representante del Comandante en Jefe de la Fuerza Aérea, Myor. Dr. Carlos A. H. Garibaldi.

Presidente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Ing. Orlando E. Villamayor.

Presidente de la Academia Nacional de Medicina, Dr. Raúl F. Vaccarezza.

Presidente de la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, Dr. Ing. Manuel F. Castello.

Presidente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Dr. Venancio Deulofeu.

Representante de la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba, Dr. Ing. Juan Blaquier.

Representante de la Academia Nacional de la Historia, Dr. Armando Braun Menéndez.

Presidente de la Academia Argentina de Ingeniería, Clmte. (R) Ing. Antonio Marín.

Presidente de la Asociación Química Argentina, Dr. Emilio A. Etchegaray.

Dr. Alois E. Bachmann.

Dr. Avelino Barrio.

Dr. Luis A. Bontempi.

Ing. Luis M. Ygartúa.

El acto fue abierto por el Presidente de nuestra Sociedad, Cap. de Navío (R) Emilio L. Díaz, quien pidió a los presentes ponerse de pie en homenaje a la Patria, lo que así se hizo.

Luego el Presidente pronunció el discurso de apertura, el que fue seguido por las palabras del Secretario de la Institución.

Inmediatamente después se hizo efectiva la entrega del Premio Sociedad Científica Argentina 1971, a los doctores Alois Eugenio Bachmann, en la rama Medicina, y Avelino Barrio, en la rama Biología. A continuación se entregaron las correspondientes medallas a los socios activos que cumplieron 40 años como tales, Dres. Luis A. Bontempi y Venancio Deulofeu e Ing. Luis M. Ygartúa.

Terminada esta fase de la ceremonia, el Dr. Emilio A. Etchegaray, presidente de la Asociación Química Argentina, obsequió a la Sociedad, en nombre de dicha Asociación, una hermosa placa recordatoria del Centenario, gesto que fue agradecido por el Presidente, Cap. Díaz.

Posteriormente, el Ing. Orlando E. Villamayor, Presidente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, disertó sobre "Problemas de la investigación científica en la Argentina".

El acto académico fue cerrado por el Presidente de la Sociedad, quien agradeció la gentileza de los asistentes.

2.3. *Discurso del Presidente de la Sociedad, Cap. de Navío (R) Emilio L. Díaz*

Señores consocios:

Señoras y señores:

Muy grande es la alegría que nos embarga a los miembros de la Sociedad Científica Argentina en este venturoso día de julio, en el cual, exactamente 100 años atrás, se fundaba la benemérita Institución que nos reúne.

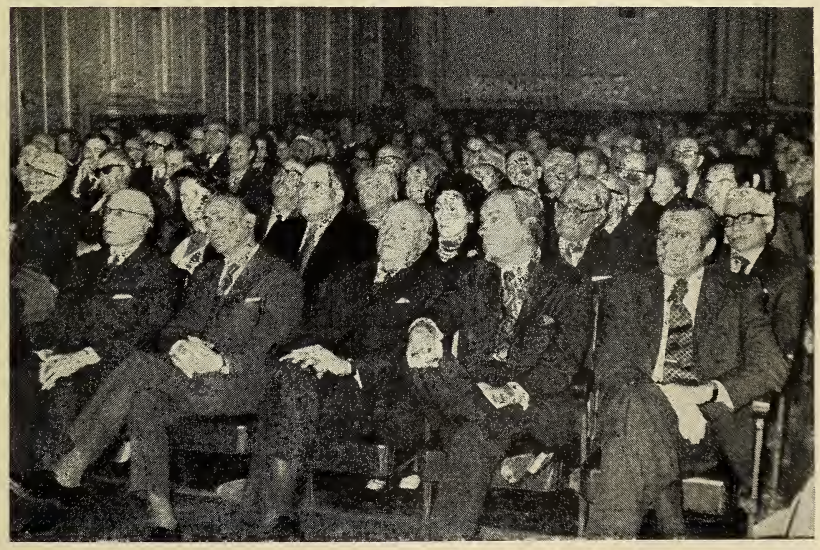
Son cien años a través de los cuales la perseverancia, el amor a la ciencia y el esfuerzo desinteresado de muchos hombres y mujeres mantuvieron, viva y lozana, una casa de estudio cuya única finalidad es servir al país, a su cultura y a los hombres cuya meta, plena de contenido espiritual, es la búsqueda del conocimiento. Por eso el primer recuerdo ha de ser para ellos, a quienes corresponde el mérito de la obra y el agradecimiento de todos.

A riesgo de repetir algo que dije en una ocasión anterior, y porque para comprender cabalmente las cosas es menester sumergirnos en el ambiente, en las condiciones en que ellas tuvieron lugar, quisiera evocar los momentos iniciales, el entorno, el sentir general, el conjunto de elementos, anímicos y materiales, en el cual ocurrió el nacimiento de la Sociedad Científica Argentina.

Con un esfuerzo de la imaginación podremos volver al pasado, a la gran aldea tendida sobre la costa sur del río que tiene color de león, como dijera Lugones, de cuya edificación chata sobresalen las torres de las iglesias. De día las lavanderas friegan la ropa junto a la orilla y, en el verano, al caer la noche, las gentes se acercan al paseo aledaño en busca del fresco del río.

El indio pampa no está muy lejos; a veces sus malones y correrías, que en ocasiones engendra el hambre, llegan hasta Nueve de Julio y aún hasta Chivilcoy y destruyen poblaciones y estancias. Las vías férreas van conformando una gigantesca araña sobre el suelo patrio. Las pasiones políticas y las luchas intestinas arden en medio de un anhelo de progreso, de comercio, de expansión. La in-

El Ing. Orlando E. Villamayor, Presidente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, pronuncia su conferencia. De izquierda a derecha en primera fila: Dr. Malek, Cap. Díaz, Brig. Moragues, Ing. Agr. Pous Peña, Dr. Vaccarezza y Dr. Deulofeu.



Vista del salón de actos. De izquierda a derecha en primera fila : Ing. Gandolfo, Dr. Negroni, Dr. Recoder, Clmte. Iriart e Ing. Braun Cantilo

fausta guerra del Paraguay ha terminado no hace mucho. Todavía se vive el pavor de la fiebre amarilla. Hay que fijar los límites definitivos del país, en lo posible mediante tratados con las naciones vecinas.

En la plaza Miserere, de la capital argentina, paisanos con botas de potro dibujan su estampa gaucha; en el centro, señoras de polisón suben a sus carruajes. Las novedades vienen de París; las novelas románticas conmueven los corazones. Las provincias quieren federalizar la capital y Buenos Aires se resiste a ceder su ciudad más importante. Gentes de la lejana Europa acuden a fijar su residencia definitiva en la legendaria Argentina, donde toda semilla da luego fruto ubérrimo. El cereal invade los campos antes destinados al pastoreo.

Hay un inmenso afán de ciencia; nacen observatorios, universidades, academias militares; la Academia de Ciencias de Córdoba ha sido fundada tres años antes. Llegan hombres de estudio que el gobierno contrata; envuelto en el un tanto ingenuo concepto de "progreso", reinante en esos tiempos, existe un impulso de acción extraordinario y generalizado: construir, la Argentina tiene un gran futuro.

Corre junio de 1872; un grupo de estudiantes de Ciencias Exactas lleva a la práctica una idea: organizar una asociación científica, y nombra una comisión de cinco alumnos, uno por cada curso, de preparatorio a cuarto año: Suárez, Zeballos, Pirovano, Rojas y Dillon. Lo hacen porque advierten en el país la falta de una corporación científica que fomente especialmente el estudio de las ciencias matemáticas, físicas y naturales, con sus aplicaciones a las artes, a la industria y a las necesidades de la vida social.

A cien años de distancia y contando ahora con el conocimiento de lo vivido desde entonces y de lo que el devenir del mundo nos ofrece, no podemos menos que calificar de genial la idea y la acción de entonces.

Obsérvese que esos estudiantes no califican la situación argentina ni se extienden en disquisiciones; ellos notan que al país le falta una corporación científica y se ponen a la obra para llenar ese vacío mediante una acción personal directa, son ellos los que van a trabajar; no intentan producir un documento donde se exprese lo que habría que hacer o se ponen a reclamar ayuda, ellos actúan.

He ahí la presencia de una mentalidad muy característica y que, vista desde la época actual, en la que los vocablos "desarrollado", "subdesarrollado", y el un tanto eufemístico "en desarrollo", están en boga, identifica psicológicamente a los estudiantes que fundaron la Sociedad Científica Argentina: esos jóvenes tenían la mentalidad que se encuentra en los países desarrollados.

El aserto anterior ni es gratuito, ni es una forma de expresar un reconocimiento, o de brindar un elogio. En efecto, una breve recorrida por el mapa del mundo y una muy sintética reflexión sobre los países que la vista abarca, pondrán de manifiesto, con meridiana evidencia, que no existe relación necesaria entre la extensión y recursos de un país y el nivel de desarrollo, sin por ello dejar de reconocer que las naciones más extensas a menudo quedan comprendidas en la calificación de "desarrolladas".

Esa no necesaria vinculación revela que la condición de desarrollada que se adjudica a una nación, debe provenir, debe originarse, en otro agente y ese agente o factor, es, necesariamente, el hombre. Es el hombre quien en gran medida imprime carácter y fisonomía al espacio geográfico, lo modela, le da impulso y lo proyecta a los otros espacios del mundo.

Si, como se deduce de lo expresado, la verdadera diferencia entre una sociedad o país desarrollado y uno subdesarrollado no parece residir, inexorablemente, en los recursos económicos, posibilidades y características del territorio, y sí nace de la acción humana, se concluye, de manera obvia, que tal diferencia debe emanar de la mentalidad de los habitantes.

Si nos detenemos a observar el comportamiento general de los ciudadanos de un país subdesarrollado, podrá notarse en aquellos la disposición a esperar de otros, sean países o personas, una comprensión distorsionada de la realidad nacional y la esperanza de rápidas evoluciones, casi de milagro. Por el contrario, en el país desarrollado y como consecuencia de la diversa postura psicológica, el observador notará una actitud positiva, la decisión de proceder por sí, sin aguardar ayudas.

La actitud de los fundadores, Dillon, Rojas, Pirovano, Zeballos, Suárez y de quienes los acompañan fue, como se vio, la de actuar, no la de esperar. Pero la anotación de genial de la idea y del gesto no proviene tanto de esa muestra de reflexiva energía sino de otro más profundo: ellos advirtieron el verdadero cimiento que yace bajo la acción; ese cimiento es la noción de que la ciencia, particu-

larmente la investigación científica, tanto en sus fases básicas como en las aplicativas y técnicas, es el apoyo cierto e indispensable para que pueda existir un desarrollo genuino, permanente y acertado, y motor del continuado progreso (como se decía entonces) de la sociedad y de la Nación.

Quisiera hacer una digresión relacionada con un concepto, a menudo esgrimido como solución barata a las erogaciones que supone investigar en serio. Este concepto se refiere principalmente al problema tecnológico de la producción industrial, y parte de la base que es preferible copiar (o pagar regalías), a gastar dinero en procura de métodos y conocimientos propios.

Es evidente que siempre es posible copiar lo que hacen otros y ahorrar así el dinero que significa la búsqueda, el logro de tecnología propia, pero es también cierto que ello lleva consigo el renunciar a la iniciativa y contentarse con ocupar el tercer lugar en el marco del avance mundial (en ese marco el primer rango es de quien ha logrado éxito en la investigación, en tanto el segundo corresponde a quien trabaja en procura de ese éxito).

Copiar, como medio de acción, sólo puede ser un recurso circunstancial, no una gran política.

No cabe duda que, si se cuenta con el utilaje adecuado, es posible, copiando tecnologías foráneas y retribuyendo a nuestros obreros con pagas inferiores a las de nuestro competidor, llegar a producir a bajo precio artículos de gran consumo y colocarlos en el exterior, pero es también cierto que siempre marcharemos a la zaga de otros.

En tales condiciones la situación de subdesarrollo, y de inseguridad de los mercados externos, no se altera, ya que no existe una gran política que, levantando a hombres y mujeres de una situación de dependencia intelectual, los lance al mundo llenos de optimismo y de confianza en sí mismos.

Copiar, pagar poco a nuestra gente para producir barato y exportar, es un recurso extremo para salir de un mal momento económico y lograr algunas divisas, pero no es desarrollo.

Si retornamos al mapa del mundo de que hablamos antes y procedemos a analizar los casos de aquellos países conceptuados como desarrollados y cuyos territorios son pequeños y cuyos recursos naturales son escasos, nos será dado anotar una característica común: todos esos países cuentan con un elevado potencial científico, y sus institutos y hombres de ciencia se encuentran ubicados en la fron-

tera de avance del conocimiento, tanto en los aspectos referidos a la investigación básica como a la aplicada.

El paralelismo entre desarrollo nacional y desarrollo científico es un hecho notorio y por supuesto, no es un hecho fortuito. Conocer implica la factibilidad de poder y es base del bienestar y de la seguridad, no solamente ahora sino en el futuro más o menos mediato. Tampoco es casual la correlación entre el nivel social y económico que los países acuerdan a sus hombres de ciencia y el grado de desarrollo de aquéllos.

La diferencia sutil y profunda entre naciones desarrolladas y subdesarrolladas estriba, en última instancia, en la actitud mental de sus ciudadanos, de la cual una de sus facetas, la forma de considerar a la ciencia y de utilizarla, es relevante en grado prominente.

Al respecto, traigamos a colación un argumento que frecuentemente se oye en los países subdesarrollados, inclusive de labios de personas de elevado rango cultural, en el sentido de para qué se han de realizar gastos en investigación científica si tenemos pocos recursos y nos faltan equipos, y agregan: "dejemos que investiguen los otros".

No se ha mencionado hasta ahora, salvo muy al pasar, una de las facetas de la ciencia, dotada de singular importancia bajo el punto de vista humano, esto es, aquello que se relaciona con lo espiritual, con la inquietud del intelecto, con el conocimiento como fuente de dignidad y elevación del Hombre. En estos sentidos, la actividad científica genera en los pueblos un considerable grado de autoestimación y de valoración de las calidades morales, tanto en los ambientes científicos como en la generalidad de la población, así como sentimientos de confianza en sí mismo, en su capacidad y en su aptitud para la abnegación.

En ese órden de cosas, tanto montan los conocimientos sin valor material o práctico como aquellos de aplicación positiva, lo verdaderamente esencial es la potencia de la mente y la trascendencia espiritual que el trabajar en ciencia contiene en sí y por sí. Ciencia y conocimiento son también pilares de la conducta humana y elementos valiosos para fijar nuestra ubicación en el marco del Universo.

El desarrollo supone equilibrio dinámico respecto del exterior y, porque el desarrollo, el bienestar y la seguridad, sólo son posibles en una sociedad en evolución acorde con los tiempos, su detención interrumpe el desarrollo y ocasiona un decrecimiento del bienestar y de la seguridad.

Esa conservación del equilibrio dinámico lleva consigo un requisito que se bifurca en tres líneas de acción: el mantenimiento de un correcto intercambio intelectual con el exterior, la búsqueda de conocimientos, y la ampliación y mejoramiento de los métodos, a fin de no quedar rezagados o en desventaja. De estos hechos emana la necesidad de realizar investigaciones científicas y técnicas.

Como se ha visto, el Estado, la Nación, necesitan de la investigación científica, al igual de como necesitan del cumplimiento de muchas otras actividades, como medios que concurren al logro de sus fines. Es decir que el esfuerzo científico representa, en adición a su valor desde el punto de vista intelectual y espiritual, uno de los aportes que el país requiere para su desarrollo.

Las reflexiones anteriores plantean y colocan el problema de la ubicación relativa entre el Estado y el esfuerzo científico, en su correcta expresión. El beneficiario del esfuerzo científico es el país.

En estas condiciones, es facil ver que lo gastado en ciencia no es, en esencia, ni una ayuda, ni un subsidio, ni una dádiva, ni una expensa suntuaria, lo gastado en ciencia es una inversión que la Nación hace en su propio socorro.

La situación relativa entre el Estado y la acción científica queda entonces definida, así como queda definida la integración del esfuerzo científico en el contexto político. Por un lado, la ciencia, como elemento necesario del poder, es uno de los pilares en que el Estado se apoya para la obtención de sus objetivos y, por el otro y como consecuencia de lo anterior, el esfuerzo científico requiere ser incluido en la política nacional y coordinado con el conjunto de actividades que se cumplen (el decreto nº 46 70 contiene disposiciones al respecto).

Una gran política científica puede entonces trazarse. Serán contribuyentes a su formulación las circunstancias de todo orden en las que el país se encuentra, los problemas a resolver, las orientaciones básicas y las metas a lograr, la índole de los desarrollos novedosos a buscar, el estado de los medios científicos y técnicos, las necesidades de investigadores y su formación, el equilibrio entre lo básico y lo aplicado, los requerimientos de todo tipo, las etapas a cumplir, la posición del hombre de ciencia en el contexto de la conducción y en la sociedad, la evolución de las demás naciones y, en fin, todos aquelos elementos que aclaran y precisan un problema.

Pero lo dicho no es lo más difícil de la cuestión. Lo más difícil es la ejecución, la continuidad, la firmeza en la acción y en el apoyo a ofrecer al esfuerzo científico para el logro de las metas que se le hayan fijado y, muy importante, asegurar la imprescindible libertad de investigación a los hombres de ciencia, dentro de un margen adecuado del esfuerzo.

Cuando llega el momento de la acción, las manifestaciones deben perder su tono declarativo para transformarse en realidad concreta y dura. Mucho temple se requiere para ello. El esfuerzo científico lleva años antes de traducirse en resultados utilitarios (sea por vía de hallazgos buscados o colaterales no previstos). En el intervalo deben hacerse inversiones, procurarse elementos, trabajar, otorgar facilidades a costa de otras necesidades, y esperar, saber esperar, conscientes de que todo eso se hace a riesgo de no obtener nada al final del camino.

Será difícil y requerirá un corazón entero y una mente fría y sensata, el resistir al llamado de las coyunturas apremiantes y mantener el cumplimiento del plan trazado. No es sencillo soportar la presión de una necesidad cuya presencia se palpa y sufre; no es facil la decisión entre el concepto racional, que parece teórico, y la realidad vivida en el momento.

El esfuerzo en ciencia es, en cierta manera, la prima de un seguro, el medio para conformar capitales o elementos de los cuales la Nación dispondrá en el futuro, y es también el pago exigido para satisfacer la noble curiosidad del espíritu humano, para ubicarnos en la majestad de la Naturaleza y para rendir homenaje a Dios a través del estudio de sus obras.

Una gran política científica es también una política independiente del pensamiento de los partidos, porque debe responder a objetivos nacionales, en los que todos estamos de acuerdo; muy fuerte ha de ser el ánimo para conservar firme el timón y ejecutarla por completo, a despecho de los vaivenes acuciantes del momento.

Hemos calificado de genial la idea y la acción de los fundadores de la Sociedad porque ellos comprendieron, y lo expresaron implícitamente, que la investigación científica es un apoyo indispensable para el desarrollo genuino del país, tal como surge de la escueta expresión que usaron: "llenar la falta de una corporación científica que fomente especialmente el estudio de las ciencias matemáticas, físicas y naturales, con sus aplicaciones a las artes, a la industria y a las necesidades de la vida social".

A cien años de distancia, el eco de esas palabras nos llega con su frescura primera. Esta Sociedad nuestra, a despecho de dificultades materiales, va firmemente adelante porque sus hombres y mujeres lo dan todo altruistamente y porque así lo hicieron quienes los precedieron en el tiempo. Sin decirlo, ellos, desde el pasado, han estado marcando las líneas de la gran política científica nacional.

2.4. *Discurso del Secretario de la Sociedad, Ing. Agr. Eduardo Pous Peña*

Señores Consocios,

Señoras y Señores:

Resultaría muy extenso —dado el tiempo con que contamos esta noche— estudiar las diversas alternativas por las que han pasado la educación y la cultura entre nosotros, desde el primer maestro que tuvo Buenos Aires, al decir de José Antonio Wilde, Francisco de Victoria, quien se presentó al Cabildo en el año 1600, pidiendo que se le señalase casa para establecer una escuela, de que carecía la ciudad en ese entonces.

Y es que en tiempos de la Colonia no hay prácticamente ciencia argentina y si por ventura aparecen algunas actividades de esta índole, ellas son fruto de la acción de las órdenes religiosas, heredadas, sin duda, del proceso evangelizador y del quehacer científico y docente que las mismas ejercieron en la Edad Media.

Tenemos que llegar a 1617, en que los jesuitas abren su primer colegio frente al Fuerte, en la actual Plaza de Mayo, donde enseñó el benemérito maestro Francisco Jiménez. En 1662, se construyó otro, contiguo al templo de San Ignacio, en el que enseñó el hermano Juan de Avila o Dávila, notable cartógrafo natural de Buenos Aires. El Colegio Grande de San Ignacio, así llamado, tuvo mucho éxito, y en consecuencia, en 1576, se solicitó a los mismos sacerdotes la fundación de una Universidad, comenzándose al mismo tiempo la construcción de un Colegio Convictorio.

Contemporáneamente a estos principios del Siglo XVII los Franciscanos establecieron en Córdoba estudios secundarios y superiores.

Es indudable que las noticias llegadas a los centros culturales europeos a través de las informaciones enviadas por los conquistadores, influían en el quehacer intelectual y en el ánimo de los es-

píritus inquietos por explorar nuestros suelos y estudiar nuestras Culturas.

El siglo XVII, en que se inicia el movimiento cultural argentino, se caracterizó por los progresos científicos, la enunciación de los grandes sistemas del pensamiento y la clasificación de todo lo que había sido elaborado por los intelectuales del Renacimiento.

Fue el siglo, ya lo sabeis, de Harvey, Galileo, Pascal, Malpighi, Descartes, Leibnitz, Boyle, Newton, etc.

De este siglo surge el período moderno, a raíz de la evolución habido en los métodos de investigación sobre la base del experimento comparativo.

Fue el resultado final de un proceso lento, caracterizado por frecuentes tentativas frustradas, cubriendo largos lapsos de búsquedas de nuevos horizontes para sentar el saber, en torno a la esencia del reino natural, sobre una base positiva, cognoscible y documentable por pruebas positivas.

F. Bacon estableció reglas para el trabajo experimental. Es importante citar a Galileo y Descartes y reconocer el significado de la obra de todos estos hombres en conjunto, como impulso para el surgir paulatino de una nueva rama de la cultura universitaria, la de las Ciencias Naturales.

"Fue una concesión de la especulación espiritual del prointelectualismo hecha a la acción manual, al simple sensorialismo, al empirismo en un armónico conjunto que el método analítico del siglo XVII vino a vigilar y regular con rigurosa precisión".

Al hombre de ciencia le incumbe la misión de buscar la verdad, a cuyo efecto recurre a los métodos de investigación más apropiados a cada caso.

Y ya que estamos en el estudio de ese proceso, agreguemos que P. F. Schurmann, valiéndose del ideario sobre el dualismo de los saberes, el humanístico y el científico, destaca la creciente importancia de la Historia de la Ciencia, como puente entre el viejo humanista y el cultor de la Ciencia Moderna, agregando que, la construcción de ese puente, constituye la mayor necesidad cultural de nuestros tiempos.

Afortunadamente, cada vez más, van desapareciendo en nuestro siglo las diferencias que existieron entre humanismo y ciencia.

Es evidente, además, que en las ciencias naturales, las relaciones entre presente y pasado adquieren un significado muy especial, pues ningún naturalista desconoce que la existencia actual está funda-

mentada en la de otras épocas y que el estudio de las leyes que la han regido a través de millones de años, constituye la clave para interpretar las características de los seres vivientes.

Mitre, comentando la actuación de Belgrano como Secretario del Consulado en 1794, dice que: "Defraudado en sus esperanzas en lo relativo a reformar los abusos comerciales, contrajo sus afanes a otros objetos no menos interesantes y que fueron coronados en parte por el éxito, conduciéndole al mismo fin por distintos caminos". Belgrano, por su parte, expresa en sus memorias: "me propuse al menos echar semillas que algún día fuesen capaces de dar frutos, ya porque, algunos estimulados del mismo espíritu se dedicasen a su cultivo, ya porque el orden mismo de las cosas las hiciesen germinar".

Por eso fue benéfica y poderosa la influencia del Consulado en el sentido de la educación, de la agricultura, de las obras de utilidad y fomento del comercio interior, no el exterior inutilizado por la Corte Española.

Y es que aún bajo el sistema colonial, Belgrano decía: "No hay objeto más digno de la atención del hombre que la felicidad de sus semejantes" fundando, con justificada razón, esa felicidad en la educación. Levene (1957), afirma que la primera creación escolar de importancia que hizo la Revolución de Mayo, la Academia de Matemáticas, en septiembre de 1810, se efectuó para continuar en gran parte la obra realizada por la Escuela de Naútica, fundada por Belgrano.

Si es cierto que el impacto en la ciencia europea, motivado por las noticias sobre las riquezas americanas, se hizo sentir desde el mismo momento del descubrimiento de América; en la juventud rioplatense, dice el Dr. Horacio Camacho, no tuvieron repercusión, ni atracción, pues esa juventud se inclinaba entonces por la carrera militar al principio y luego por las profesiones más utilitarias, como las de médico, abogado e ingeniero. Además, si aquella educación de los albores de la emancipación era rudimentaria en lo que se refiere a los varones, con la mujer argentina se perdía la oportunidad de aprovechar las ventajas propias de su talento natural.

La centuria que se ha dado en llamar de los naturalistas viajeros, se inicia en 1799, con Alejandro von Humboldt que desembarca en Cumaná, Nueva Granada. El siglo XVIII, es el siglo de Linneo y de su sistema basado en la sexualidad de las plantas, para una

clasificación botánica en la que introdujo también la nomenclatura binaria. Sus contemporáneos de ese siglo son: Lavoisier, Laplace, Kant, Herschel, Franklin, Volta, Goethe, Buffon, Saint Hilaire, Lamarck, Malthus y otros. Von Humboldt era un hombre que poseía un conocimiento profundo y el dominio soberano del saber de entonces en torno a las Ciencias Naturales. Fue el inseparable amigo de su colaborador Amadeo Bonpland, dedicado a la botánica. Bonpland permaneció aquí un tiempo como naturalista, pero viendo que no se creaban ni el Museo, ni el Jardín Botánico que proyectara, se ausentó a Misiones con intenciones científicas, pero también de explotar la Yerba-Mate.

Se le designó profesor de materia médica en el Instituto Médico Militar, cátedra que no alcanzó a desempeñar. Era hombre de vida accidentada; estuvo nueve años cautivo en el Paraguay; actuó contra Rosas; viajó a Buenos Aires y Montevideo y, de regreso, murió en su finca correntina en 1858.

Estos dos sabios fueron, sin duda, los que impulsaron el fecundo movimiento de hombres de ciencia extranjeros hacia nuestro país: Darwin, D'Orbigny, de Castelman, von Martius, Bastian y Stübel.

Después de Pavón (17-9-1861), los hombres que dirigen los destinos del país: Mitre, Sarmiento, Avellaneda, Gutiérrez, entre otros, poseen ya un nivel cultural muy elevado y advierten la necesidad de agregar a los problemas políticos-sociales y económicos, los científicos, que aplicados a la vida y desarrollo industrial, si incipiente entre nosotros, de proyección mundial, debían estimular la investigación con lo que se buscaba desarrollar el progreso y bienestar de los argentinos.

Por decreto de 1863, Mitre crea sobre la base del antiguo Colegio de Buenos Aires, el Colegio Nacional.

Bajo su presidencia y siendo Sarmiento su Ministro, se produce un acontecimiento trascendental para las Ciencias Naturales argentinas. La llegada del sabio alemán Dr. Carlos German Burmeister (1807-1892), quien había realizado ya dos viajes a América del Sur. Al ofrecer sus servicios al Gobierno Nacional, le fueron aceptados, nombrándoselo Director del Museo Público de Buenos Aires a partir de 1862. Con Burmeister surge científicamente esta institución y gracias a las indicaciones hechas por este sabio a Sarmiento en 1869, se crea la Academia de Ciencias de Córdoba, la que cumpliendo con una misión propia independiente de la Universidad. efectúa investigaciones superiores por medio de trabajos escritos,

con exploraciones o estudios inmediatos de la Naturaleza. Debemos señalar que, al cumplirse el Centenario de su fundación, celebró el Primer Congreso de Historia de la Ciencia en el país y que como un homenaje al aniversario que festejamos hoy, nos ha confiado la organización del Segundo Congreso de Historia de la Ciencia, misión que se cumple aquí en estos momentos, esperando realizarlo a fin de año o algo antes si se puede. Es una atención a la que estamos muy agradecidos.

Sarmiento asume la dirección de los destinos del país en virtud del noble proceder y la firme actitud de Mitre, en momentos en que aún gravitaba sobre su patria la pesada carga de la guerra del Paraguay (octubre de 1868).

Se destacaban ya: la iniciativa de la construcción del puerto de Buenos Aires, la ley de la Exposición de Córdoba —primer inventario de la riqueza nacional— según Bucich, el levantamiento del Primer Censo Nacional, el afianzamiento del Crédito en el exterior y finalmente el fomento de la Instrucción Pública.

"Si no la promoviera, dijo, los antecedentes de mi vida quedarían como vana obstentación de aspiraciones que la posesión del poder y la ocasión de realizarla dejó en descubierto". "Quedaría establecido —agrega— que en nuestro país el influjo del gobierno es impotente para romper con la tradición de ignorancia que nos ha legado la Colonización."

Por ello, dedica todos sus afanes, y su gestión de creador e impulsor de todos los mayores adelantos de la civilización, a la educación.

Lleva los beneficios de la enseñanza al interior. Crea de nuevo los Colegios Nacionales. Implanta el sistema de Escuelas Normales, trayendo de EE. UU. numerosas maestras que luego desarrollaron una acción utilísima en el país, educando e iniciando a varias generaciones de maestros argentinos. Funda el Observatorio Nacional; la Facultad de Ciencias Exactas; escuelas de Minería y Agronomía; fomenta las Bibliotecas Populares; establece cátedras de Instrucción Cívica, taquigrafía, física y química.

El Ing. Emilio Rosetti, que llega al país por intermedio del médico y escritor italiano Pablo Mantegazza, enseña matemática aplicada. Fue el primer Director de los cursos de la Facultad de Ciencias Exactas, que se inauguraron en 1866, y veréis que fue el primero presidente de la Sociedad Científica Argentina, aún cuando con carácter provisorio.

La acción oficial se hacía sentir en el desarrollo de los estudios científicos, llamando a colaborar a personas consagradas a la enseñanza, traídas del extranjero: Puiggarí, Moneta, Mangin, Torres, Largier, Jacques, Cosson, Kyle, Weis, Berg y otros.

Corría el año 1872 cuando el 20 de junio, en el ambiente del Departamento de Ciencias Exactas de Buenos Aires, un grupo de estudiantes —ponderable resolución, ponderable comportamiento, amor a la patria y ansias de progreso— resuelve organizarse en una Asociación Científica, a cuyo fin, luego de varias reuniones preparatorias, nombraron una Comisión encargada de elaborar un proyecto de estatuto para la misma.

Dicha Comisión, que debemos considerarla histórica, estuvo integrada así: Justo Dillon, por cuarto año, Félix Rojas, por tercer año, Juan Pirovano, por segundo año, Estanislao S. Zeballos, por el primer año, y José Suárez, por el curso preparatorio.

Las bases serían discutidas en una reunión en la Universidad, el 30 de junio, a la que serían invitados todos los ingenieros, agrimensores, químicos y demás personas que se dedicaban a las Ciencias Exactas.

El proyecto de Estatuto fue redactado por Estanislao S. Zeballos, promotor de todo este movimiento, que después de discutido, fue aprobado, nombrándose el 30 de junio, una Comisión Provisoria o Interina, con las siguientes personas:

Presidente: Ing. Emilio Rosetti
Vicepresidente: Ing. Guillermo White
Secretario: Señor Justo Dillon

El 14 de julio, reunidos en el Colegio Nacional 21 de los fundadores, se comenzó el estudio del Reglamento, estableciéndose ahí la denominación de Sociedad Científica Argentina. Dicho reglamento quedó totalmente aprobado en la reunión del 21 de julio.

Por fin, en la cuarta reunión, realizada el 28 de julio del mismo año, también en el Colegio Nacional, con la presencia de 24 personas, quedó instalada la Sociedad, cuya Comisión Directiva definitiva se formó así:

Presidente: Luis A. Huergo
Vicepresidente: Augusto Ringuelet
Secretario 1º: Carlos Stegman
Secretario 2º: Justo Dillón

Tesorero: Angel Silva
Vocales: Ing. Guillermo White, Francisco Lavalle, Juan Ramorino y Juan S. Revy

Efectuadas estas reuniones primarias, las demás tenían lugar en los domicilios de los presidentes, hasta que, en 1892, la Sociedad inaugura su casa propia, que estuvo ubicada en Cevallos 269. En marzo de 1934 ocupamos este nuevo edificio, levantado con fondos donados por ley de la Nación y construido sobre un solar municipal, cedido en 1922 por el término de cincuenta años, al cabo de los cuales el todo debía pasar a propiedad de la Comuna. Vencido este año ese plazo, la Municipalidad, en un generoso gesto que cumple agradecer públicamente, lo ha ampliado por 10 años más.

Desde sus primeros pasos, la Sociedad se ha caracterizado por sus múltiples iniciativas: informes y asesoramiento al gobierno nacional y al de la provincia de Buenos Aires, publicación ininterrumpida de sus Anales desde 1876 hasta el presente, iniciación de sus Conversaciones Científicas desde 1877. Sus esfuerzos han tendido siempre al serio estudio de los intereses nacionales y al progreso económico. Los temas tratados incluyen el debate de cuestiones ferroviarias y de la ubicación del Puerto de Buenos Aires; la Institución cooperaba al conocimiento y exploración del territorio nacional. A ese primer período se ha llamado, justificadamente, período de acción múltiple interior.

En un magnífico trabajo sobre el Dr. Miguel Puiggarí, que me ha hecho llegar nuestro Vicepresidente, el Dr. Roberto Recoder, me dice que: "Recorriendo los tomos iniciales de los Anales, como asimismo otras revistas de la época, he llegado a la conclusión que en sus años iniciales de vida, nuestra Entidad demostró tener una gran preocupación por problemas generales, tales como el abastecimiento de agua potable, la eliminación de residuos y purificación de líquidos industriales, la contaminación ambiental que las aguas del Riachuelo pueden producir, y otras cuestiones similares"... "Periódicamente la Junta Directiva realizaba inspecciones, o si se quiere, visitas a establecimientos industriales del país. Es indudable que esa acción de la Sociedad tuvo consecuencias favorables para nuestro desarrollo industrial. En cierto modo, concluye el Dr. Recoder, no hubo a fines del siglo pasado ninguna cuestión de orden técnico científico que no fuera considerada, tratada o discutida, por la Sociedad Científica".

Hoy nuestra entidad, es por su naturaleza y por el proceso evolutivo de la organización del país, una entidad interdisciplinaria, de vinculación recíproca para las distintas especialidades ya que cubre, así, una faceta que la actualidad revela tanto más necesaria cuanto más se ahonda la especialización. Los Anales, que cumplen 96 años, y las actividades de la Sociedad (Cursos, Conferencias, Seminarios, Consejos Científicos, Bibliotecas, archivo de revistas científicas, canjes, organización de Congresos, atención de filiales en distintos puntos del país, etc.), actúan en el sentido apuntado, procurando proveer información del más alto nivel, contribuyendo a cubrir el panorama general de la ciencia y obviando barreras. Por eso, también, la celebración del Centenario torna particularmente propicia la oportunidad para fomentar la integración de los hombres de ciencia y profesionales argentinos mediante su incorporación a esta casa.

Habíamos proyectado la celebración de un Congreso Científico Internacional, que hubiera sido una actualización notable del estado de la Ciencia en el mundo y una concurrencia de sabios y profesores de enorme trascendencia para el prestigio argentino; contábamos para ello con la promesa firme de viajar a Buenos Aires de trece personalidades, de entre las primeras categorías mundiales, cuyos nombres son:

Profesor: André Guinier - Física de los Sólidos
Profesor: John O. Rasmussen - Física nuclear
Profesor: Laurent Schwartz - Matemática
Prof. Doctor: Marvin Minsky - Computación
Prof. Doctor: Michel Cepéde - Tecnología de los alimentos
Profesor: J. L. Delcroix - Plasma
Prof. Doctor: Guy D. Smith - Tecnología de los suelos
Profesor: Bogdan Teodorovic - Contaminación ambiental
Profesor: John O. M. Boeckris - Electroquímica
Profesor: John M. Slack - Actinomycetales
Doctor: H. G. Pereira - Virología
Profesor: K. E. Bullen - Geofísica
Doctor: Maurice E. Ewing - Oceanografía

La situación económica general nos ha impedido concretar este anhelo, quedando, para nuestra conformidad, plenamente comprendida y aceptada, según los conceptos vertidos en las respuestas recibidas, al comunicarles a estos señores la cancelación del proyecto.

Debemos un cálido homenaje a los fundadores y a todos aquellos hombres de ciencia que cubrieron con honor y capacidad durante el largo período de un siglo, los altos puestos para los que fueron elegidos.

Lo debemos, en primer lugar, a Estanislao S. Zeballos, educado en el Colegio Nacional fundado por Mitre, que afrontó con ánimo sereno, apenas salido de la adolescencia, el peligro y la responsabilidad de actuar como Secretario, al lado del Presidente de la Comisión Popular de Salubridad Dr. José C. Paz, constituida para la defensa contra la fiebre amarilla.

Zeballos cumplió estudios, al mismo tiempo, en las Facultades de Derecho y de Ciencias Exactas. A los 18 años de edad cursaba el primer año de esta última, cuando proyectó y creó la Sociedad Científica. Optó por la abogacía, recibiéndose en 1874, pero mantuvo viva la afición por las Ciencias Naturales, los estudios geográficos y las investigaciones etnográficas y linguísticas, hasta que la jurisprudencia, la política y la diplomacia, ocuparon enteramente su vida múltiple y de intenso trabajo. Instituyó los Anales; fue uno de los primeros secretarios, y presidente de la Sociedad en 1886-87. Periodista nato, fundó a los 15 años "El Colegial", y con el tiempo llegó a ser Director de La Prensa y su más notable editorialista. Fue profesor universitario; cuenta un comentarista que el aula donde dictaba su curso de Derecho Internacional Privado, en la vieja casa de la calle Moreno, se colmaba de discípulos y curiosos, que concurrían atraídos por la fama del disertante. Una ovación sostenida marcaba la finalización del discurso magistral, porque era además un orador completo: "la solemnidad del porte, dice Sanz, su elegancia llamativa; el verbo cálido, encendido, enérgico y vibrante el gesto, que rubricaba juicios emitidos con aserción apodíctica, predisponían favorablemente al auditorio".

Fue diputado; tres veces Ministro de Relaciones Exteriores; fundó la Revista de Derecho, Historia y Letras y, por fin, el Instituto Geográfico. Presidió la Sociedad Rural Argentina, el Club del Progreso, el Círculo de Periodistas y desempeñó la Dirección de Correos y Telégrafos.

Tentó todos los géneros, porque poseía una inteligencia lúcida, ávida, curiosa, que le permitía desplegar una enorme actividad intelectual. Estudió las poblaciones aborígenes y realizó expediciones a los lugares más inhóspitos, deseoso de saber, de descubrir.

Hombre de acción, impetuoso, si brilla en su obra múltiple la inteligencia, se advierten no obstante, frecuentes depresiones.

No faltó quien le achacara errores y fallas causadas por su espíritu repentista e improvisador, pero no cabe duda que fue un defensor entusiasta del prestigio nacional y nadie podrá negar su patriotismo sin cometer una injusticia. Es facil imaginar entonces, el golpe fulmíneo que habrá experimentado, aquella tarde del 5 de febrero de 1895, cuando concurrió invitado por el Secretario de Estado de los Estados Unidos, Walter Q. Gresham, quien debía informarle sobre el laudo de Misiones.

Lo aguardaba, junto con el Ministro, el Primer Subsecretario, Eduwin F. Uhl, principal auxiliar del Presidente, según Rio Branco. en el estudio del pleito.

A una indicación de Gresham, Uhl, puesto de pie, pronunció: el fallo definitivo "The word is in favor of Brazil".

El desgarramiento del alma del aquel patriota debe haber sido hondo, profundo, pero aún le quedaban fuerzas a su espíritu de león para incorporarse e ir a felicitar a Rio Branco.

Quisiera decirles con Sanz, que la fraternal unión de los pueblos de la Argentina y del Brasil, inclusive de la Argentina con todos los pueblos del mundo, me permite tocar este tema de nuestra común historia sin temor de herir susceptibilidades. Zeballos falleció en Liverpool, el 4-10-1923, cuando iba a presidir un Congreso de la International Law Association.

Rodolfo Rivarola dijo en esa oportunidad, recordando la expresión de un poeta italiano: "No les hagáis sufrir, respetad y amad en vida a los hombres ilustres, aunque después que mueran dejéis el mármol en la montaña".

Ameghino es el sabio paleontólogo por excelencia. Luchador infatigable desde su infancia, prolongó su inmensa labor hasta las horas de agonía, en que hizo los últimos retoques a una versión al francés de Filogenia.

Geólogo, arqueólogo, suman 197 los títulos de su producción original. Colaboró desde un principio con la Sociedad Científica Argentina, y cuenta Julián Cáceres Freire, que faltándole fondos para editar Filogenia, se apersonó a su gran amigo Estanislao Zeballos, exponiéndole su situación.

"Concluya su obra, yo le buscaré editor", fue su respuesta. Algunos meses después aparecía el primer tomo del autor de "Antiguedad del Hombre en el Plata", tema al que dedicó horas enteras de su vida de estudioso.

El Ing. Luis A. Huergo, nuestro primer presidente, nació en Buenos Aires el 1º de noviembre de 1837, habiendo recibido instrucción primaria en los EE. UU.; se graduó luego aquí, en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Le correspondio a este distinguido profesional e insigne ciudadano ser el primer egresado con el título de Ingeniero, en 1873. Fue entonces el Nº 1 de los "Doce Apóstoles". Descolló como Ingeniero Civil e Hidráulico haciendo caminos, puentes, ferrocarriles y puertos; se diría que no hubo obra importante en su época, ni misión de responsabilidad dentro y fuera del país, que no desempeñara.

Fue Decano de su Facultad y Ministro de Obras Públicas de la Provincia. En los Anales figuran cientos de trabajos suyos sobre los temas más variados y de actualidad. Murió en 1913, dejando tras sí una luminosa estela de austeridad, de prestigio, de honestidad, saber y carácter elevado.

Francisco P. Moreno está consubstanciado con la Sociedad Científica Argentina, la que premió su brillante actuación, instituyendo el Seminario que lleva su nombre, especializado en problemas de la Patagonia.

Nacido el 31 de mayo de 1852, recibió esmerada educación, distinguiéndose siempre por sus inclinaciones a todo lo que significara ciencia, o penetrara los secretos de la naturaleza. A los 12 años recolectaba ya fósiles. Comprendió prematuramente que la perfección de un museo sólo podía lograrse con el acopio de datos, el estudio de colecciones y la información científica recogida en viajes y exploraciones.

Fue el primer hombre blanco que llegara desde el Atlántico al Nahuel Huapí y el primero que llevó hasta allí la bandera nacional. Hizo todo el viaje costeado con la contribución de 25 mil pesos acordados por la Sociedad Científica Argentina y 25 mil por el gobierno de la Provincia de Buenos Aires. Llegado a Collón Curá, tiene dificultades para seguir porque el Cacique Saihueque se lo impide. Reunida por el Cacique una Junta de Guerra, y luego de muchas alternativas, se le permite seguir con la condición de llegar en ocho días al lago, contando solamente con el montado y, como provisión de boca, una oveja. Arriba en término al Nahuel Huapí y allí, dice Biedma: "Bebió con gozo sus aguas y desplegó por primera vez en ese cielo la bandera de la patria". De Moreno me he ocupado con todo detalle en una conferencia pronunciada al inaugurarse el ciclo anual del año 1969.

Las estatuas y retratos de los fundadores que adornan los ambientes de esta Casa, son el recuerdo de sus virtudes, la fuente inspiradora, el ejemplo de perseverancia, inteligencia y valor que nos alienta en nuestro trabajo diario. Algún día serán descriptas con más detenimiento y perfección esas vidas ejemplares, en tanto vivimos el presagio expresado con las palabras clásicas: "Dichosa edad y siglo dichoso aquel donde saldrán a luz las famosas hazañas...dignas de entallarse en bronces, esculpirse en mármoles y pintarse en tablas para memoria en lo futuro".

Un aforismo de Goethe dice que no hay responsabilidad mayor, para un hombre, que la confidencia que le hace un amigo de un secreto de importancia.

Pues bien, señoras y señores que nos acompañáis amablemente en esta noche memorable, —os voy a confiar un secreto que espero lo guardéis religiosamente.

No es el deseo de una simple dádiva, ni el de un obsequio que luce expuesto en una brillante vidriera, de ninguna manera, es un anhelo profundo, íntimo, que ha sido motivo de preocupación constante para todos nosotros en este año del centenario.

¿Sabéis cuál es? Pues que, algún día venturoso entonces, se nos haga donación del solar que ocupamos, con este edificio nuestro, desde cincuenta años atrás. Entonces sí, el homenaje y agradecimiento al conjunto de hombres de ciencia que tanto hicieron desinteresadamente por la cultura y el progreso del país —aquellos que forjaron esta empresa— sería magnífico anticipo en honor de sus vidas de patriotas austeros y valientes, dignas de ser "*talladas en bronces, esculpidas en mármoles y pintadas en tablas para memoria en lo futuro*".

Entonces, sí, podríamos ofrecer a los hombres de ciencia argentinos, después de tantas jornadas, un hogar estable, permanente, para el desempeño de sus meritorias actividades.

2.5. *Entrega del Premio Sociedad Científica Argentina*

Al proceder a la entrega de nuestro premio a los doctores Alois Eugenio Bachmann (rama Medicina) y Avelino Barrio (rama Biología), el Presidente hizo una muy sintética exposición de sus personalidades y obra, cuyo texto es el que sigue.

Doctor Alois E. Bachmann

El premio que la Sociedad otorga ha sido instituido cubriendo las diversas disciplinas científicas. Este premio no sólo tiende a ser consagratorio sino, también de estímulo, y es por eso que se acuerda a quienes ya han certificado una labor que los define de manera brillante y que, adicionalmente, ofrecen un promisor futuro de trabajo.

En 1971 el premio ha correspondido a las ramas de Medicina y de Biología, siendo acreedor el Doctor Alois Eugenio Bachmann a la distinción vinculada a la primera de dichas ramas.

La tiranía del tiempo impide la detallada mención que merecen el Doctor Bachmann y su obra, pero no obstante, es justicia efectuar un bosquejo de esa obra.

En 1940 el Doctor Bachmann obtenía su grado, el que le fue concedido con diploma de honor por la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad de Buenos Aires. Su vocación de investigador se manifestó pronto, con su primera publicación (1941) "Sobre pseudo alergia física" (en colaboración).

Las tareas de indagación y búsqueda continuaron desde entonces, encontrando apoyo en los cargos médicos desempeñados, los cuales, entre otros y sin agotar su nómina, incluyen:

— Asistente de la Cátedra de Clínica Médica (Buenos Aires). 1940-1943.

— Inspector de Higiene Escolar, 1942-1950.

— Sección Alergia del Instituto de Investigaciones Físicas aplicadas a la Patología Humana, 1940-1953.

— A cargo de la Sección Alergia del Hospital Nacional Central, 1944-1948.

— Residencia de Alergia e Inmunología en el Montefiore Hospital de Pittsburg, Estados Unidos de Norteamérica.

— Beca en el Instituto Nacional de Endocrinología, para estudio de fenómenos alérgicos, 1953-1955.

— Jefe de Inmunohematología del Instituto de Investigaciones Hematológicas, desde 1956.

— Profesor Auxiliar en la Sección Inmunología (Cátedra de Bacteriología) de la Facultad de Medicina de la Universidad del Salvador, de 1959 a 1963, y Profesor Adjunto desde 1963 hasta ahora.

— Miembro de la Carrera de Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, desde 1962 a la fecha.

Ha ganado cinco premios y menciones honoríficas, entre ellos el Premio Doctor Mariano R. Castex, en 1952, con su trabajo "La silicosis experimental"; el Premio Bernardino Rivadavia, instituido por la Academia Nacional de Medicina (1966), el Premio FUNDALEU en 1969, etc.

Son numerosas las sociedades científicas nacionales y extranjeras que cuentan al Doctor Bachmann entre sus miembros; citemos la Asociación Médica Argentina, la Sociedad Argentina de Alergia (de la que ha sido secretario y vicepresidente en dos oportunidades), la Sociedad Argentina de Investigación Clínica (donde fue, entre 1962 y 1969, tesorero, vocal, vicepresidente y presidente), la Sociedad Argentina de Hematología, y muchas otras.

Los trabajos científicos publicados por el Doctor Bachmann se acercan al centenar, aparecidos en el país y en el extranjero. Los temas principalmente abordados, como ya se ha visto en lo que precede, se refieren a alergia, inmunología y a problemas citológicos.

Las conferencias, y las participaciones del Doctor Bachmann en cursos de postgraduados y lectivos, excede de 40. Su intervención en congresos y reuniones anuales sobrepasan la treintena.

Por fuerza, he tenido que dar un tinte casi estadístico a la labor del Doctor Bachmann, su extensión impide un detalle mayor en este momento. A lo expresado cabe agregar la preparación de más de 20 profesionales y becarios, la integración entre 1963 y 1969, del Consejo Consultivo de la Facultad de Medicina de la Universidad del Salvador y la Presidencia de la Comisión de Medicina, asesora en lo vinculado a la distribución de los fondos para investigación, en 1968.

Las tres últimas distinciones de que ha sido objeto el Doctor Bachmann, dos de las cuales ya cité anteriormente, le fueron acordadas por los siguientes trabajos: "Estudios inmunológicos con cuello uterino neoplásico y normal" (en colaboración) (1965); "Contribución al estudio de los procesos inmunológicos vinculados a los linfomas, con especial referencia a los fenómenos de autoagresión que pueden intervenir en la carcinogénesis" (en colaboración) (1966); "Inmunología de las linfoadenopatías" (1969).

La Sociedad Científica Argentina, muy complacida, otorga al Doctor Bachmann su premio correspondiente a 1971 en la rama de Medicina. Desea así reconocer una labor de investigación tesonera, de muy alto nivel científico, y sus altas condiciones personales.

Doctor Avelino Barrio

El Premio Sociedad Científica Argentina se otorga como ya se dijo, con finalidad doble, consagratoria y de estímulo, esto es, se concede a quien ya ha mostrado una labor relevante y que al mismo tiempo ofrece un futuro promisor. Tal es el caso del Doctor Barrio.

Circunstancias derivadas de la falta de tiempo han prevenido una exposición más detallada de la obra del Doctor Barrio, pero, a pesar de esa carencia de tiempo, es menester formular una reseña que esboce su figura de investigador, aunque no llegue a agotarla.

El Doctor Barrio logró su título de Doctor en Medicina en la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad de Buenos Aires, en 1954. Pero no fue sólo un diploma, pues su tésis, "Acción neuromuscular y enzimática de los venenos ofídicos", le proporcionó el premio "Facultad de Ciencias Médicas", junto con su título.

La actividad del Doctor Barrio se orienta en dos grandes ramas, la docencia y la investigación, en la primera, aparte de las muchas ayudantías de cátedra cumplidas entre 1942 y 1950, merecen citarse:

— en la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad de Buenos Aires: adscripción a la Cátedra de Toxicología, entre 1952 y 1959.
— en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la misma Universidad: jefe de trabajos prácticos del Departamento de Zoología, de 1960 a 1963; profesor asociado del Departamento de Ciencias Biológicas, en 1963; en dicho Departamento también dictó, ad-honorem, Anatomía Comparada en 1963 y Vertebrados en 1964, pasando, en 1969, a ser profesor titular interino de ese Departamento, y a profesor titular ordinario en 1970.
— en la Universidad del Salvador, profesor en la Cátedra de Biología desde 1955 a 1957.

— en el Instituto Superior del Profesorado, de 1959 a 1961 ocupa la Cátedra homónima y la de Introducción a la Zoología.

En cuanto a investigación, el Doctor Barrio pertenece a la carrera respectiva del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas e integra la Comisión Asesora de Biología de ese Consejo, dirige el Centro Nacional de Investigaciones Iológicas (dedicado al estudio de los venenos animales) y preside la Asociación Argentina de Ciencias Naturales.

El Doctor Barrio lleva publicados, desde su primer artículo, en 1942, "Una nueva falsa coral para la fauna argentina", más de 70 trabajos, de los cuales los primeros versaron en considerable medida sobre venenos ofídicos. Desde un decenio a esta parte, su interés se ha concentrado en los batracios.

Sus investigaciones más importantes con las ponzoñas ofídicas le han permitido evidenciar variaciones geográficas en la composición del veneno de la serpiente de cascabel sudamericana *Crotalus durissus terrificus*, especialmente aquellas referidas al contenido de l-aminoácido oxidasa y de crotamina. Además ha aislado y estudiado una nueva toxina del veneno de esta especie, la giroxina, substancia muy peculiar que provoca intensos movimientos giratorios en diferentes especies de mamíferos.

Entre sus trabajos quimiotaxonómicos más interesantes merece mencionarse el hallazgo, en los batracios anuros, de la cloricia fisiológica, consistente en una intensa impregnación biliverdínica constante y normal de los tejidos y humores de ciertas especies de hílidos, pséudidos e hiperólidos.

Ha creado el primero y único laboratorio de bioacústica en América Latina destinado al estudio de problemas etológicos y taxionómicos especialmente referidos a los batracios anuros. En este sentido el análisis espectrográfico y osciloscópico de los sonidos emitidos por los batracios en el momento de la reproducción (canto nupcial) le ha permitido detectar la existencia de especies crípticas, vale decir entidades de indubitable categoría específica pero indiferenciables desde el punto de vista morfológico.

El Doctor Barrio es miembro de numerosas sociedades, entre ellas la Sociedad Científica Argentina, la Asociación Latinoamericana de Ictiólogos y Herpetólogos (en la que es vicepresidente), la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias, la Sociedad Argentina de Biología, la Asociación Médica Argentina y otras más, algunas de ellas extranjeras.

En cuanto a congresos, el Doctor Barrio ha concurrido a numerosas reuniones nacionales e internacionales.

La Socidad Científica Argentina, al acordarle su premio en la rama de Biología, no hace más que reconocer, públicamente, la brillantes dotes de investigador del Doctor Barrio, su tesón y laboriosidad, su certera inteligencia y sus dotes de caballero.

2.6. *Entrega de medallas de oro a los socios activos que cumplieron 40 años como tales*

Recibieron esta medalla, en la presente oportunidad, los consocios Dr. Luis A. Bontempi, Dr. Venancio Deulofeu e Ing. Luis M. Ygartúa. Al entregar sus medallas, el Presidente se refirió a sus personalidades de la manera que más abajo se expresa.

Doctor Luis A. Bontempi

El Doctor Luis A. Bontempi obtuvo su título de Doctor en Química en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, de cuya cátedra de Físico-Química fue ayudante primero y luego jefe de trabajos prácticos.

Su actividad docente ha sido intensa, citemos su desempeño como profesor de Físico-Química en la Universidad Nacional de La Plata, el haber sido también profesor de Física en la Escuela Normal de Profesores "Mariano Acosta" (cuyo moderno laboratorio contribuyó a crear), y en el Instituto Libre de Segunda Enseñanza. Como profesor de Química se desempeñó en la Escuela Industrial "Luis M. Huergo" y en el Colegio Nacional de Buenos Aires (donde ejerció la Dirección del Departamento de Química).

En el orden institucional, el Doctor Bontempi ha sido uno de los fundadores (1956) de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, en la cual fue investigador, en la que también actuó como Secretario Técnico durante 12 años y cuyos Anales dirigió. Por otro lado, la Universidad Nacional de Cuyo lo ha contado entre sus asesores.

En investigación científica, merece destacarse su carácter de colaborador del Doctor Horacio Damianovich, así como sus trabajos sobre espectrocopía, publicados en los Anales de nuestra Sociedad.

Como a su condición de Químico, el Doctor Bontempi une la de haber cursado durante tres años la Facultad de Filosofía y Le-

tras, le fue sencillo cumplir un destacado desempeño en el Congreso Internacional de Filosofía de Mendoza, en 1949, y en el Coloquio Filosófico y Científico de 1965, en la misma ciudad.

El Doctor Bontempi, de igual manera, ha efectuado una obra muy ponderable en el campo de la divulgación, así, anotamos "Algunos aspectos de la física actual", impreso por la Revista de la Universidad Nacional de La Plata, publicaciones sobre Berthelot, Leonardo Da Vinci, Adolfo T. Williams (aparecida la última en "Ciencia e Investigación") y sus artículos en el Diario "La Prensa", del que es colaborador científico, tales como "Lavoissier y su segundo centenario", "A 50 años del descubrimiento de los gases raros", "Roentgen en su centenario", "Pasteur y la disimetría molecular", "Fuga y astronáutica", "Romance del átomo", "Historia de la teoría de la relatividad", "Soñadores y genios" y muchos otros.

Es por todo ello muy agradable entregar al Doctor Bontempi, que aporta a nuestra Sociedad su gran capacidad y su cariño, esta medalla recordatoria de 40 años de colaboración y de apoyo sin retaceos.

Doctor Venancio Deulofeu

Larga y frondosa es la actividad científica del Doctor Deulofeu.

Recibió su título de Químico en 1924, en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires y su grado doctoral en 1930. Ese año pasó a perfeccionarse en la Universidad de Munich (Alemania) y once años más tarde, en 1941, hizo lo propio en el Laboratorio de Bioquímica de la Universidad de San Luis (EE. UU.).

En su haber están el Premio Nacional de Química (Institución Mitre, 1930), el Premio Sociedad Científica Argentina (1953), el Premio Juan J. J. Kyle (Asociación Química Argentina, 1954), el Premio Mibashan (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, 1966) y el premio de la Fundación Bunge y Born (1967).

El Doctor Deulofeu es doctor honoris causa de la Universidad de París y de la de Córdoba. Desde 1946 es miembro titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, cuya presidencia asumió este año 1972, y es también miembro titular de la Academia Nacional de Medicina (1947). Integra la Real

Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España, la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona y la Academia Brasileña de Ciencias. Además, pertenece a catorce asociaciones científicas extranjeras.

Inició su actuación en 1929, en la Facultad de su formación, como profesor suplente de química orgánica, allí fue luego Profesor Titular, Profesor Titular Plenario y, finalmente, en 1968, se lo designó Profesor Emérito. En su Facultad actuó como consejero muchas veces, fue Vicedecano y dirigió el Departamento de Química Orgánica. Adicionalmente, enseñó química biológica en la Facultad de Ciencias Médicas (1931-1948).

El Doctor Deulofeu formó parte del primer Directorio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (1958-1964), del cual fue vicepresidente. Durante seis años ejerció la vicepresidencia del Instituto Nacional de Tecnología Industrial, en donde es ahora Asesor Emérito. Asimismo, el Doctor Deulofeu ha sido Director Científico del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo.

En la órbita de las Naciones Unidas, en tópicos de ciencia y cultura, el Doctor Deulofeu ha actuado, desde 1963, ya fuera como miembro o asesor de las delegaciones argentinas, en trece oportunidades.

Contribuyó a fundar (1933) la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias. En 1949 fue vicepresidente de nuestra Sociedad. Son muchas sus funciones directivas cumplidas en entidades nacionales, internacionales y extranjeras y, como si fuera poco, ha dirigido o asesorado la publicación de tres revistas científicas argentinas y de nueve del exterior.

Desde 1948, el Doctor Deulofeu participó de veintiún congresos científicos extranjeros, dictó cinco cursos fuera del país y pronunció numerosas conferencias en Europa, Norte y Sud América.

Ha publicado dos libros y unos 250 trabajos, de los cuales 150 son de investigación (en la Argentina y afuera). Sus principales temas de indagación se refieren a hormonas, síntesis de aminoácidos, venenos de sapo, reacciones de hidratos de carbono y química de substancias de plantas argentinas.

Lo dicho explica suficientemente la satisfacción con que la Sociedad entrega al Doctor Deulofeu su medalla de 40 años como socio activo.

INGENIERO LUIS M. YGARTÚA

Una vasta actividad en la docencia y en la industria ha caracterizado la vida del Ingeniero Luis M. Ygartúa.

Egresó con diploma de honor, como ingeniero civil, de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. A este título, agregó el de Profesor de Matemáticas y Cosmografía, otorgado por el Instituto Nacional Superior de Enseñanza Secundaria.

En la Facultad de Ciencias Exactas, donde se formara, se desempeñó como Secretario (1932-1936), como profesor titular de Análisis Matemático durante quince años (1936-1951), como profesor de Geometría Analítica y de Geometría Métrica, allí ejerció la jefatura de trabajos prácticos de esas asignaturas, fue consejero de la Facultad (1936-1940) y también su Decano (1940-1943).

En el orden secundario, enseñó Astronomía en el Instituto Superior de Enseñanza Secundaria y dictó la cátedra de Matemáticas en el Colegio Nacional de Buenos Aires, en el Mariano Moreno, Bartolomé Mitre, Domingo F. Sarmiento y en el Instituto Libre de Segunda Enseñanza.

En el orden de la Administración Pública, el Ingeniero Ygartúa presidió el Directorio y fue luego Administrador General de Obras Sanitarias de la Nación (1943-1944). Entre 1955 y 1957 desempeñó el cargo de Ministro de Comunicaciones de la Nación.

La actividad profesional cubierta por el Ingeniero Ygartúa, vasta como dijimos, implicó tareas de experto y/o perito en numerosos juicios de expropiación de gran importancia, así como la presidencia y la dirección de empresas privadas. Citemos, a título de ejemplo la presidencia del Centro Azucarero Argentino, su título de director de la Compañía Italo Argentina de Electricidd, vicepresidente de Transradio Internacional, y cargos similares en más de una docena de empresas que cubren seguros, gas, química y otros renglones.

El Ingeniero Ygartúa es un constante colaborador de nuestra Sociedad, a la que siempre ha otorgado su apoyo y su afecto. Esta ocasión, en la cual recibe su medalla por cuarenta años de socio activo, es particularmente grata para la mención de sus virtudes.

2.7. *Recepción de la placa obsequiada por la Asociación Química Argentina*

El Dr. Emilio A. Etchegaray, Presidente de la Asociación Química Argentina, ofreció, con cálidas palabras, una hermosa placa recordatoria del centenario de la Sociedad.

Entrega de la placa obsequiada por la Asociación Química Argentina. De izquierda a derecha, Cap. Díaz y Dr. Etchegaray

El Presidente manifestó nuestro reconocimiento en los siguientes términos:

"Muy grande es el agradecimiento de la Sociedad Científica Argentina ante este gesto gentil y afectuoso de la Asociación Química Argentina, institución de tan brillante trayectoria científica y tan estrechamente ligada a nosotros".

"La bella placa que nos obsequiáis será ubicada en el vestíbulo de esta casa, como testimonio cordial de esos firmes y felices vínculos".

2.8. *Conferencia del Ing. Orlando E. Villamayor, Presidente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas*

El Ing. Villamayor disertó sobre "Problemas de la investigación científica en la Argentina". Si bien el texto completo de esta conferencia será incorporado a otra publicación de la Sociedad, el interés del tema hace aconsejable mencionar aquí, por lo menos, el temario:

Situación en 1969

I.*a*) Recursos humanos.
I.*b*) Institutos, bibliotecas, necesidades.
I.*c*) Recursos financieros.
I.*d*) Síntesis: falta de vacantes, plan de construcciones, creación de nuevas universidades, importaciones, presupuesto, retribuciones.

II. *Futuro*

II.*a*) Sistema de planeamiento.
II.*b*) Políticas Nacionales (1970).
II.*c*) Plan Nacional de Desarrollo y Seguridad (1971-1975), objetivos, metas, medidas.
II.*d*) Programa mínimo: centros regionales, programas nacionales, formación de recursos humanos, participación de la industria, dedicación exclusiva.

2.9. *Cierre del acto académico por el Presidente de la Sociedad, Cap. de Navío (R) Emilio L. Díaz*

Señoras y señores:

La brillante conferencia del Ingeniero Villamayor, la claridad de sus conceptos y la enjundia de sus ideas, constituyen un hito fundamental para el análisis y enfoque del problema de la investigación científica en nuestro país. Le pedimos a él que abordara este tema porque lo domina y le pedimos que lo tratara hoy, porque ningún momento más afortunado que este, el del Centenario de la Sociedad Científica Argentina, para hablar de estas cosas.

Deseo agradecer vivamente, en nombre de mis consocios y en el mío propio, la presencia de las altas autoridades nacionales, y

de la Provincia de Buenos Aires, que hoy nos acompañan en nuestro día feliz. Al asociarse a este festejo traen a quienes han hecho de la ciencia el objeto de su vida, un poderoso estímulo a labor tan silenciosa como abnegada, que el país necesita y en cuyo obsequio se cumple.

Agradezco a los hombres de estudio, a las universidades, academias, institutos, organismos, y asociaciones que se han acercado a esta casa, el afecto y camaradería que siempre demostraron y que hoy testimonian una vez más.

A nuestros invitados les doy las gracias por su cordial gentileza y simpatía, por estar aquí y participar del júbilo que a todos nos cabe, en este 28 de julio que no olvidaremos.

Y finalmente, amigos consocios, quisiera deciros, interpretando el sentir de todos, tanto los de la Sede Central como los de las Secciones de La Plata, Mendoza, San Juan y Santa Fe, que si hoy cerramos los primeros cien años de vida de la Sociedad Científica Argentina, hoy iniciamos su segundo siglo al servicio de la Nación.

2.10. *Nómina de entidades y personas que hicieron llegar sus saludos*

Entre otros, la Sociedad recibió saludos, en ocasión de su Centenario, de las siguientes entidades y personas:

UNICEF, Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia, México
Secciones Santa Fé y La Plata de la Sociedad.
Centro de Ingenieros de Rosario
Asociación Natura
Asociación Argentina Pro Naciones Unidas
Instituto Cultural Argentino Uruguayo
Asociación Médica Argentina
Asociación Argentina de Bibliotecas y Centros de Información Científicos y Técnicos
Asociación de Amigos de las Ciencias Naturales de Necochea
Asociación de Profesionales Universitarios de la Ingeniería
Centro Argentino de Ingenieros
Servicio de Hidrografía Naval
Universidad Católica de Mar del Plata
Laboratorios Bagó
Coca Cola Export Corporation
Fundación Bunge y Born
Lutz Ferrando y Cía. S. A.
Centro Argentino de Ingenieros Agrónomos.

Academia Nacional de Agronomía y Veterinaria
Consejo Profesional de Ingenieros Agrónomos
Dirección Nacional del Antártico
Centro de Educación de Enfermedades de la Mama
Embajada de Alemania Federal
Museo Social Argentino
Servicio Metereológico Nacional
Asociación Argentina de Electrotécnicos
Comité Argentino de Conservación de la Naturaleza
Telam S. A.
Ing. Pablo Gorostiaga
Arnaldo de J. G. Carabelli
Cap. de Navío (R) Fermín Eleta
Brigadier General (R) Angel María Zuloaga
Personal de Asesoría Provincial de Desarrollo (Buenos Aires)
Arquitecto Rufino Fornaguera Sempé
Academia Nacional de Ciencias de Córdoba
Ing. Roberto Diego Cotta
Juan María Etcheverry Gutierrez

2.11. *Nómina de los Socios Fundadores*

Rómulo Ayerza
Pedro Benoit
Santiago Brian
Ernesto Bunge
Jacinto Caprale
Antonio J. Carbalho
Eduardo Castilla
E. E. Clerice
Juan Coghlan
José M. Coronel
Carlos Daroney
Juan Dillon
Juan Dillon (hijo)
Justo Dillon
Carlos Fader
A. Florent
Luis A. Huergo
Juan J. J. Kyle
Julio Lacroze
Francisco Lavalle
Antonio E. Malaver
Marcos Mane
Francisco Mane
Pompeyo Monetta
Mariano Moreno
Carlos Murray
Carlos Olivera
Rómulo Otamendi
Ignacio Oyuela
Enrique Pena
Pedro Pico
Juan Pirovano
Juan Ramorino
Juan S. Revy
Augusto Ringuelet
Carlos Roberston
Félix Rojas
Emilio Rosettí
Julio Sierra
Angel Silva
Luis Silveira Olazabal
Carlos Stegman
José Suárez
Zacarías Tapia
Miguel Tedin
Guillermo White
Estanislao S. Zeballos

3. Acto en la Sección San Juan

En el Museo y Biblioteca Sarmiento, ubicada en la calle Sarmiento Nº 21 Sur tuvo lugar, el viernes 28 de julio a las 18 horas, ante numerosa concurrencia, el acto organizado por esta activa Sección de nuestra Sociedad.

Disertaron, en la oportunidad, el Dr. Antonio Aguilar quien habló sobre el "Centenario de la Sociedad Científica Argentina, 28 de julio de 1972", el Prof. César H. Guerrero quien expuso respecto a "La Sociedad Científica de San Juan" y finalmente lo hizo el Presidente de la Sección, Dr. Indalecio Carmona Ríos, refiriéndose al "Centenario de la Sociedad Científica Argentina y vigésimo aniversario de la Sección San Juan".

Más abajo se anotan los discursos mencionados, reproduciéndose algunos párrafos de los mismos.

3.1. *Del Dr. Antonio Aguilar*

El Dr. Antonio Aguilar hizo primero una breve mención de las circunstancias de la ciencia en nuestro país, desde la época colonial hasta la fundación de la Universidad de Buenos Aires (1821) y luego historió, con detalle, la gestación de la Sociedad Científica Argentina durante junio y julio de 1872.

Dijo el Dr. Aguilar, en un pasaje de su conferencia: "...que la vida humana es así y que quien siembra no es precisamente quien cosecha, pero cada uno de nosotros sembramos, seguros de que alguien ha de recibir el fruto de nuestro esfuerzo".

Al finalizar la enumeración de algunos de los 45 socios fundadores, continuó así el Dr. Aguilar: "...todos oyendo la voz de Sarmiento "las cosas hay que hacerlas, bien o mal, pero hacerlas".

"En primer lugar citaremos a Estanislao Zeballos, estudiante destacado, inscripto en dos Facultades al mismo tiempo, y luego geógrafo, historiador, etnógrafo de una cultura extraordinaria."

"Luego el presidente provisorio Emilio Rosetti, organizador del Gabinete de Física de la Universidad de Buenos Aires, uno de los tres profesores contratados en Italia por el célebre Mantegazza."

"A continuación el primer presidente estatutario, Ing. Luis A. Huergo, cuyo título de ingeniero lleva el número 1 y de destacadísima labor fuera del país."

"La labor ha sido intensa en los cien años que ha cumplido; ya a los tres, en 1875, Francisco P. Moreno llevó por vez primera la

Bandera Nacional al Lago Nahuel Huapi, donde reposan sus restos desde el año fatídico para San Juan, 1944, y justamente en el mes de Enero de tan triste recuerdo para nosotros. No terminaríamos pronto de hacer la enumeración de las obras realizadas, cien años de actividad intensa producen mucho, pero ahí está la obra de Burmeister, Ameghino, Ambrosetti, Moreno, Gallardo... y muchos otros que han cubierto de gloria la ciencia argentina."

Más abajo manifestó:

"Lo mismo que otra centenaria, pero ésta nuestra, la Biblioteca Franklin, la Sociedad Científica Argentina deambuló por varios domicilios. Comenzó por el Colegio Nacional, luego por la Universidad, posteriormente en una casa de familia en la calle Cevallos. En el año 1922, por gestión de Barabino, Trelles y Vanossi, entre otros, la Municipalidad concedió, por 50 años, el uso del predio de calle Santa Fe 1145. En 1924 una Ley de la Nación dispuso la construcción de un edificio con destino a la Sociedad en el solar mencionado, obra que se terminó en 1932, edificio que desde esa época utiliza y que es la única conocida por casi todos nosotros."

En otros párrafos indicó el Dr. Aguilar:

"Dos premios Nobel de nuestra patria han correspondido a hombres de ciencia. A uno de ellos le debo el agradecimiento que hago aquí a su memoria, el Dr. Bernardo Houssay, mi maestro, el cual llevó mi tesis de médico a la Sociedad Científica como trabajo realizado en su Cátedra, referido a "Consideraciones sobre el magnesio hemático en condiciones normales y patológicas". A otro mi admiración, que he hecho pública ya en varias oportunidades, a nuestro comprovinciano, el Dr. Guillermo Rawson, por sus intuiciones geniales sobre el teléfono, el telégrafo y el vuelo. Dio gloria a la Sociedad Científica, la impulsó ocupando su tribuna a los siete años de fundada, desarrollando el tema "Ley de rotación de las esferas solares y planetarias".

"... Y ya para terminar diremos que si en el año 1872 en Buenos Aires se inauguraba el teatro de la Opera, se fundaba la Escuela Naval Militar, el Banco Nacional y la Sociedad Científica Argentina, era año de luto para San Juan: caía asesinado el gobernador Valentín Videla. Y hoy a cien años de esa fecha, la ciudad de Buenos Aires y su conurbano son un monstruo de 8.350.000 habitantes y San Juan apenas si ha alcanzado 120.000 y eso que la de

San Juan de la Frontera, o de Cuyo o del Pico, fue fundada 18 años antes que Buenos Aires, pero ambas hoy con el país marchando unidas a la recuperación institucional de la patria y haciendo mucho y bien, no sólo en la ciencia sino en las demás actividades del hombre."

3.2. *Del Profesor César H. Guerrero*

El Profesor Guerrero se refirió a la Sociedad Científica de San Juan; el texto de su exposición se reproduce luego.

"El 28 de julio de 1872 se fundó en Buenos Aires una entidad a la que se denominó Sociedad Científica Argentina, exactamente un siglo atrás.

Diecinueve años más tarde, alumnos y profesores de la entonces Escuela de Ingenieros de San Juan, promovieron un movimiento tendiente a formar, aquí, una Sociedad similar. En tal sentido, el 6 de Mayo de 1891 alumnos y ex alumnos de aquella Escuela "nombraron una comisión encargada de formular el proyecto del reglamento a que debía ajustarse," y otra "que buscara el apoyo de los profesores de la escuela y demás personas que pudieran interesarse en la marcha de la asociación".

La idea encontró el más decidido favor entre los profesores de la mencionada escuela, la que contaba por entonces con un elenco de alta jerarquía. Era ésta la antigua Escuela de Minas, fundada por Sarmiento desde la presidencia de la República, en diciembre de 1871, y que años más tarde fuera elevada a la categoría precedentemente indicada, en virtud del incremento de su alumnado y del prestigio que había adquirido en el país.

Concretada la iniciativa, se eligió la primera comisión directiva, la que quedó integrada de la siguiente manera:

Presidente: Ing. José S. Corti

Vice Presidente: Sr. Néstor L. Etcheverry

Secretario: Sr. Eliseo Guardiola

Prosecretario: Sr. Rodolfo Echevarrieta

Tesorero: Sr. Abraham Tapia

Protesorero: Sr. Máximo de Oro

Vocales: Ingenieros Manuel G. Quiroga y Justino Tierry, profesor Víctor Mercante y Sr. Ramón Ayala

Como se ve, esta primera comisión se había conformado con profesores y alumnos, inspirados en profundizar estudios relacionados con los que estipulaban los programas en vigor entonces en la Escuela de donde había partido tan plausible iniciativa, acordando la asamblea, efectuada al efecto el 21 de Mayo siguiente, denominar a la nueva entidad Sociedad Científica de San Juan.

Muy promisoria resultó la actividad desplegada por esta comisión, dado los propósitos que guíaban a sus precursores.

En el primer año de vida concretaron una serie de actos y trabajos de significativa importancia, según se desprende de la Memoria leída por su Presidente en la asamblea anual del 2 de Mayo de 1892.

Habían celebrado doce asambleas, en una de las cuales, en la primera, echaron las bases de la Institución que comentamos y en la que aprobaron un Reglamento General por el cual debían regirse. En otra de estas asambleas establecieron el reglamento interno de la Biblioteca que habían comenzado a formar. En ese mismo lapso la C. D. había efectuado veinte reuniones, tratando importantes asuntos que regularizaban la marcha.

En una de estas reuniones se nombró una comisión compuesta por los asociados Corti, Gomez de Terán, Godoy (Manuel G.), Tierry y Ottolenghi, para que se abocara al estudio de la propuesta presentada por el Gobierno de la Provincia, por intermedio del señor Henrichi, sobre la instalación del alumbrado eléctrico en la ciudad, aspecto interesantísimo por entonces y que por causas desconocidas no pudo efectuarse en esas fechas.

Otra de las comisiones que se nombraron fue una que, compuesta de veinticinco de sus asociados, debía visitar las obras del primer puente de hierro que se construía sobre el río San Juan, frente a Alto de Sierra, paso del Sauce. Este puente carretero quedó terminado en febrero de 1892, conservándose en buenas condiciones, no obstante los años transcurridos y los embates del río, en más de una oportunidad.

Por esa época se explotaba una mina de carbón que poseía la Sociedad Cavalli y Cía. en los cerros de la Dehesa, a la cual fue una comisión de profesores y alumnos de aquella Escuela con propósitos de estudio.

Es interesante hacer notar que por esa época se habían hecho investigaciones sobre algunas cuencas carboníferas de nuestro territorio provinciano, como lo anota el Ing. Cantoni en su trabajo

sobre "Formación carbonífera de la República", encontrando indicios de este mineral en distintos lugares, tales como Hualilán, Marayes, Talacasto, Huaco, Zonda, Villicum, etc.

Aparte de todo esto, la Sociedad formó, como hemos dicho, una biblioteca, con una partida inicial de libros que sumaban 187 volúmenes, adquiridos por compra y por donaciones de obras científicas de autores extranjeros y americanos, caudal que fue aprovechado, en primer lugar, por los alumnos de la Escuela de Ingenieros y sus mismos profesores.

Por los informes recogidos y que no son todos, vemos que esta Sociedad comenzó su labor con muy buenos augurios, en razón del eco favorable que encontró en la sociedad sanjuanina.

Había por aquellos días una ponderable pléyade de profesores secundarios, tanto en la Escuela de Ingenieros como en el Colegio Nacional, que trabajaban por el adelanto, no solamente de sus alumnos sino también del lugar en donde cumplían sus actividades profesionales, como Gómez de Terán, Caputo, los Godoy, los Quiroga, Víctor Mercante, Antequeda y tantos otros. Ellos ocuparon, además de sus cátedras, cargos representativos en la administración pública, con dedicación y responsabilidad, lo que influyó para que la flamante Sociedad pudiera desarrollar una eficiente labor en bien de la comunidad.

Para actuar con mayor soltura, es decir, con entera desenvoltura, en octubre de 1891 se solicitó al Gobierno de la Provincia la personería jurídica. Pero antes, el 27 de junio del mismo año, la Asamblea había autorizado a su presidente para que se dirigiera a la Sociedad Científica Argentina, "pidiéndole le propusiera bases para la anexión" de la Sociedad local, lo que así se hizo con fecha 14 de julio, habiendo respondido aquella en nota de fecha 3 de febrero del 92, con los informes solicitados, sin que tal hecho se concretara, por no haberse reunido la asamblea que debía tratar tan importante iniciativa.

Mientras duró su apogeo se dictaron cursos sobre diferentes temas de gran interés, a los cuales concurrían los alumnos de la Escuela de Ingeniería en procura de ampliación de sus conocimientos, complementarios de los que estudiaban en el aula.

Contaba en 1892 esta Sociedad con 60 socios activos, cuya nómina, que damos a conocer en seguida, nos habla del nivel que revestía en el medio cultural sanjuanino, por lo que debió continuar hasta hoy, tanto por esto como por las perspectivas que se le presentaban.

Ayala, Ramón
Aguilar, Samuel
Aubone, Guillermo
Anzelotti, Lorenzo
Aguilera, Juan B.
Bazan, José G.
Balaguer, Dalmiro
Barriga, Raúl
Biondi, Juan B.
Corti, José S.
Campbell, Juan
Cortínez, Carlos R.
Casani, Enrique
Ceresetto, Juan
Castro, Aquiles R.
Causino, Erasmo
Chávez, David
Etcheverry, Néstor L.
Echevarrieta, Rodolfo
Estrella, Juan
Elizondo, Pedro S.
Emery, Alfredo H.
Echegaray, José D.
Furque, Hilarión
Guardiola, Eliseo
Gallardo, Manuel
Garramuño, Javier
Garramuño, Alejandro
Gómez, Horacio
Jones, Juan
Keller, Carlos
López, Eufrasio
Molina, Waldino
Moyano, Ramón
Mercante, Víctor
Marcó, Alejandro
Maldonado, Estela
Nievas, Tovías A.
Oro, Máximo de
Ottolenghi, Salvador
Olguín, Juan B.
Ordóñez, Manuel
Palacios, Luis
Quiroga, José L.
Quiroga, Manuel G.
Quiroga, César
Quiroga, Ciro
Quiroga, Marcial S.
Quiroga, Enrique
Ramirez, Pedro P.
Robles, Samuel
Roffinetti, Virgilio
Sánchez, Sorababel
Sánchez, Gilberto
Tascheret, José
Terán, Leopoldo Gómez de
Tierry, Justino C.
Tapia, Abraham
Vera, Estanislao
Velazco, Valentín

Obsérvese cómo, ya en esta época, la mujer sanjuanina comenzaba a vincularse a los asuntos de la ciencia. Entre este grupo de hombres amantes de una actividad poco divulgada todavía, había una mujer que se interesaba por tales conocimientos.

No nos ha sido dable encontrar otros antecedentes que los expuestos sobre esta interesante Sociedad, desconociendo la fecha en que desapareció del escenario que tan bien la recibiera. Pero analizados sus dos primeros años, nos bastan para demostrar que hubo un buen propósito y muy buenas perspectivas vislumbradas por sus fundadores, al dar un paso tan importante en un ambiente proclive al progreso.

Los gobiernos de Sarmiento y de Camilo Rojo se habían perfi-

lado como propulsores de la cultura y la educación, con escuelas e instituciones de gran predicamento, tales el Colegio Preparatorio, la Escuela para Niñas y la Biblioteca Franklin. Estos antecedentes llegaron al 90, robustecedores del que en ese año, no obstante la crisis política y económica, en San Juan surgían escuelas como la de Ingenieros, e instituciones de progreso como la Sociedad Científica que comentamos, conductoras de una orientación laudable en el ambiente sanjuanino.

Hoy, a un siglo de la Sociedad Científica Argentina y a 80 años de la de San Juan, nos encontramos respirando un ambiente similar, con la Facultad de Ingeniería, Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, y una Sección de la primera, que propenden a elevar el nivel científico y cultural de la Provincia con la acción que cada una viene desarrollando en su beneficio.

Así aquella inquietud concretó la Sociedad Científica de San Juan, restablecida ahora como filial de la Sociedad Científica Argentina, cuyo centenario celebramos con entusiasmo, tanto por su significado para la cultura nacional como para el prestigio de que goza nuestra Seccional.

3.3. *Del Presidente de la Sección San Juan, Dr. Indalecio Carmona Ríos*

El Dr. Carmona Ríos enfocó el tema de la creación de la Sección San Juan. De su discurso se extraen los párrafos que siguen.

"Corriendo el año 1951, recibí del Presidente de la Sociedad Científica Argentina la nota que transcribo y que es la siguiente:

Señor Dr. Indalecio Carmona Ríos

De mi consideración:

La Sociedad Científica Argentina, que en el año próximo cumplirá el 80º aniversario de su fundación, está empeñada en extender su acción cultural y de estímulo para el progreso científico creando nuevas entidades filiales en el interior del país, como las que existen ya en Santa Fe y Mendoza; en coincidencia con ese propósito, nuestro consocio, el Dr. José Ernesto Riveros, residente en La Plata, nos ha sugerido el nombre de Ud. conceptuado, justificadamente, como profesional de arraigo y reputación en esa capital, para ser

consultado respecto a si podría actuar como iniciador de una posible Sociedad filial San Juan.

Los asociados, abonando la cuota establecida de 4 pesos mensuales en el carácter de socios activos no residentes, recibirán los Anales que se publican mensualmente desde hace 75 años y que constituyen, por ello mismo, la revista científica aparecida con más regularidad desde 1876.

Al agruparse, formando la Sociedad Científica de San Juan, designarían una Junta Directiva, integrada por un Presidente, un Tesorero, y cuatro vocales, la que estaría en correspondencia con la Junta Directiva que me honro en presidir, y dirigiría la organización propia de la entidad formada, reuniones científicas, estudios de investigación, colaboración para los Anales, visitas a establecimientos industriales, informaciones sobre adelantos técnicos, etc.

Incluyo una nómina de posibles candidatos a socios, también ofrecida por el Dr. Riveros, y mucho estimaré de Ud. quiera darme su punto de vista respecto de la iniciativa que dejo planteada, después de examinar las perspectivas que hubiere para llevar a cabo la noble finalidad arriba expresada, y dar conocimiento de ella a esta Junta Directiva que, además, necesitará hacer figurar a Ud. en calidad de socio nuestro, para confiarle luego, las funciones de delegado.

Complázcome en saludarle con mi mayor consideración.

Agr. Antonio M. Saralegui — Secretario

Dr. Abel Sánchez Díaz — Presidente

De inmediato me hice socio; acepté el encargo, y por varios meses me dediqué a la inscripción de socios.

El 10 de febrero de 1952, nos reunimos en la Biblioteca Franklin, con propósito de agrupación social, las siguientes personas: Dr. Indalecio Carmona Ríos, Dr. Benjamín N. Sandez, Dr. Renzo Caputo, Dr. Antonio Aguilar, Dr. Salvador Doncel, Dr. José Manuel Borcosque, Dr. Moisés Serman, Ing. Justo Matus Tobar, Ing. Carlos W. Godoy, Ing. Santiago Graffigna, y Enólogo Alberto Baistrocchi.

Además de los nombrados, manifestaron su adhesión las siguientes personas que justificaron su ausencia: Ing. José Benedicto Graffigna, Ing. Alfredo Farrugia, Ing. Juan Cejas Del Bono, Dr. Duilio S. Graffigna, Farmacéutico Luis María Yanzi, Dr. Héctor Hugo Crescentino, Dr. Arno W. Seippel, Dr. Joaquín Romero, Dr.

Enrique Domínguez, Odontólogo Alberto Carmona, Odontólogo Francisco de Huertos, Dr. Adán N. Murún, Odontóloga Aída Glantz, Dr. Luis Rogelio Alladio, Dr. Ramón Peñafort, y Dr. Argentino Ranea Villalba.

Siendo las 10 horas el Dr. Carmona Ríos explica el motivo de la invitación, refiriéndose a las comunicaciones de Buenos Aires y la conveniencia de constituir en San Juan una sección de la Sociedad Científica Argentina.

Se leyó la nota del Dr. Abel Sánchez Díaz, y considerando que dicha entidad ha prestado al país grandes y numerosos servicios, y que, dada la circunstancia de que cumplía 80 años, era interesante colaborar con ella en la mayor difusión de la cultura y prepararnos a celebrar su proficua labor octogenaria de la manera más honrosa. Se designó una Comisión Provisoria para dirigir lo inmediato y encaminar la organización definitiva.

Quedó nombrado presidente el Dr. Carmona Ríos, Secretario el Dr. Sández y, para integrar una Comisión de siete miembros, se procedió al sorteo de cinco, de entre los presentes, correspondiendo la suerte de integración al Dr. Renzo Caputo, Ing. Santiago Graffigna, Dr. José Manuel Borcosque, Ing. Justo Matus Tobar y Dr. Antonio Aguilar.

El día 10 de abril de ese año, ya constituida la Comisión Provisoria, se da cuenta de la correspondencia mantenida con Buenos Aires, la adquisición de libros de actas y demás elementos de secretaría para el funcionamiento societario. Los miembros de la Comisión hacen una suscripción voluntaria entre ellos, destinada a sufragar los gastos previos, hasta tanto la Tesorería realizara la cobranza de cuotas.

El 20 de mayo se informa de la visita que, por indicación del Dr. Sánchez Díaz, nos hizo el Tesorero de la entidad madre, Ing. Enrique G. E. Clausen con el objeto de informarnos y allanar cualquier dificultad que pudiéramos tener en cuanto a nuestra mejor organización. Se informa, también, que la primera remesa de solicitudes de socios enviada a Buenos Aires había sido aprobada en su totalidad. Se fija para el día 15 de junio la convocatoria a Asamblea Ordinaria que elegiría la Comisión Directiva efectiva. Se dispone que, en adelante, las reuniones de la Comisión Directiva, para mayor agilidad, se harían en la casa del Presidente, Gral. Acha 331, entonces calle Ruperto Godoy.

La Asamblea Ordinaria se realizó el 29 de junio con el propósito

de asegurar la mayor concurrencia de socios, y dejar consolidada la seccional San Juan de la Sociedad Científica Argentina con un buen número de miembros y con sus autoridades permanentes. En esa Asamblea se registraron 30 firmas de asistentes.

La Comisión Reglamentaria contaría con siete miembros; el Presidente se elegiría primero, luego, los seis restantes, mediante voto secreto y en forma global. Los cargos se repartirían entre los electos.

Hecha la votación y repartidos los cargos, la Comisión quedó constituida en la siguiente forma:

Presidente: Dr. Indalecio Carmona Ríos

Vice Presidente: Dr. Salvador Doncel

Secretario: Dr. Benjamín Sández

Tesorero: Ing. Carlos W. Godoy

Vocales: Dr. Alfonso Barassi, Dr. Carlos U. Cesco y Prof. César H. Guerrero

Suplentes: Ing. Fernando Volponi e Ing. Julio Flores Perramón

Enumeró el Dr. Carmona Ríos los socios ingresados el 3 de abril y el 8 de mayo de 1952, prosiguiendo luego de esta manera.

"El día 9 de mayo de 1952, se recibe una nota de la Entidad madre, que entre otras cosas dice, con firma del Dr. Sánchez Díaz, lo siguiente:

"Complázcome en dirigirme a Ud. para manifestarle que la Junta Directiva de mi presidencia en sesión de ayer, al aprobar en su conjunto las nuevas propuestas de socios de esa entidad filial, acordó renovar las expresiones de felicitación para Ud. y sus colaboradores por el éxito alcanzado en la organización de la nueva entidad, que nace alentada por un gran espíritu de adhesión, con numerosos miembros activos y con socios de particular significación por sus títulos y actuación profesional, industrial, y docente; todo patentiza el ambiente favorable que la capital sanjuanina prestó a la noble iniciativa, al par que evidencia cuanto puede lograrse, si al favor de la idea se pone empeño y capacidad brindados por nuestra delegación en bien del propósito de referencia".

"El 3 de abril de 1952 contábamos con 37 socios; en mayo, entran 40 más; enseguida 63 y finalmente 13, cifra con la que alcanzamos 153 ingresos en un año. Se produjeron 6 bajas por diferentes mo-

tivos; de modo que, al 28 de junio del siguiente año 1953, había en la sección 147 socios."

"Los beneficios y propósitos de la Sociedad, quedaban enunciados así, entre otros, "usar con motivos científicos las tribunas de la Sociedad, aquí y en Buenos Aires; servirse de los libros y laboratorios; recibir los Anales bimestralmente; publicar en los mismos las producciones científicas originales y obtener separatas; organizar actos de ateneos, disertaciones diversas, recitales y discusiones de temas en tribuna libre; promover o proyectar mejoras sociales o científicas; organizar visitas instructivas a establecimientos industriales y a parajes interesantes de la Provincia; organizar congresos científicos y secciones de especialidades, perfeccionamiento e investigaciones, contando con la experiencia y la disciplina de la mayoría de los componentes de la Sección San Juan y, muy especialmente, con los socios que son profesores de las Universidades."

Más tarde, el Presidente de la Sección San Juan citó las diversas actividades cumplidas, entre ellas el proyecto de Congreso sobre "Conservación de productos naturales" (1955), la ayuda a la Biblioteca Franklin, la participación en el otorgamiento de becas a estudiantes de la Facultad de Ingeniería (1958, 1959 y 1960), la actuación en la mesa redonda para tratar problemas de la rabia y la poliomielitis, el apoyo al movimiento pro Universidad de San Juan (1962), la adhesión a numerosas reuniones científicas, la labor cultural cumplida en los últimos 20 años, el ciclo de conferencias de 1971, etc.

El Dr. Carmona Ríos terminó así sus palabras.

"Como hoy se cumple el primer centenario de la Sociedad Científica Argentina, esperamos, con fundado optimismo, que el nuevo siglo que se inicia también será fecundo en bien del país y, en cuanto a conferencias, ya tenemos varias comprometidas, para que con otras actividades locales continuemos colaborando con la Entidad madre, hoy centenaria".

BIBLIOGRAFIA

PEDOE, D., *A Course of Geometry for College and Universities Cambridge University Press*, Cambridge, 1970, 450 páginas.

Desde que empezó la ofensiva de la llamada "Matemática Moderna", los cursos y los programas de geometría en el sentido tradicional de esta disciplina, fueron acortándose, fusionándose con otras materias o desapareciendo del todo. Hace cuarenta años eran comunes los cursos de "Geometría Métrica", con el estudio de los ángulos y superficies poliédricas, métodos geométricos para calcular el número "pi" y muchas y complicadas relaciones entre los elementos de los poliedros regulares. El texto de Rouché y Comberousse era de conocimiento obligado para todo estudiante de matemáticas. Desaparecieron los cursos de Geometría Métrica y quedaron, hasta hace unos veinte años, los cursos de Geometría Descriptiva, con sus helicoides, cuernos de vaca, intersecciones, sombras y perspectivas. Pasaron estos cursos a los anaqueles de la historia y quedaron los cursos de Geometría Proyectiva, con su axiomático y su hermoso tratamiento sintético de las aplicaciones lineales. Entre 1950 y 1960 también estos cursos desaparecieron de todas las Facultades y Escuelas Superiores bajo pena de ser tachados sus planes de estudio de enquilosados y obsoletos. El terreno que abandonaba la Geometría era reemplazado por el Algebra y, al igual que toda la matemática, lo que quedaba de geometría era tratado "vía algebraica".

Sin embargo, muchos matemáticos emperazon a opinar que este total abandono de los conocimientos geométricos podía ser perjudicial para una formación integral y armónica de los alumnos. Cierto que muchas propiedades de las cónicas, por ejemplo, pueden estudiarse como formas cuádricas, en cualquier dimensión y cualquier cuerpo, pero es cierto también que por este camino muchas de las principales propiedades geométricas de las cónicas no aparecen, siendo precisamente ellas las que más utiliza cualquier rama de las ciencias aplicadas. En Matemáticas, como en todo, hay que buscar para cada cosa su vía natural. El exclusivismo, tanto en ciencia como en política, obliga muchas veces a forzar y retorcer las ideas y los métodos para mantenerlos en su línea general, que aparentemente simplifica, pero que en el fondo restringe la fantasía y seca la savia creadora. Por esto, consideramos siempre bienvenidos estos libros que se publican de vez en cuando para reivindicar a la Geometría, exponiendo lo mejor y más atractivo de ella y también lo más difícil de tratar algebraicamente, para mostrar el poder de sus armas y la elegancia de sus métodos, cuya belleza, como la de todo arte, no disminuye, más bien resalta, con el tiempo.

Una de estos libros, que fue rápidamente traducido a varios idiomas, fue el de H. S. M. Coxeter titulado "Introduction to Geometry" (New York, 1961). Con análogos propósitos y similar estructura aparece ahora el presente libro de D. Pedoe, profesor de la Universidad de Minnesota, autor bien conocido de otros libros matemáticos de singular éxito, como los tres tomos de los *Methods of Algebraic Geometry*, en colaboración con W. V. D. Hodge.

El contenido del libro es el siguiente:

Cap. I, Vectores: vectores en el plano y sus aplicaciones geométricas; ejemplos: teorema de Menelao, casos particulares de los teoremas de Desargues y de Pappus, círculo de los nueve puntos.

Capítulos II, III y IV: Círculos y sistemas de círculos (reunión de teoremas y problemas más notables que en el círculo juega el papel esencial, rotaciones, inversión, porismo de Steiner, problema de Apolonio, haces de círculos, geometría del compás, aplicaciones de la representación de los círculos por puntos del espacio.

Cap. V: Transformaciones en el plano: grupo de transformaciones.

Cap. VI: Transformaciones de Moebius en el plano. Cap. VII y VIII: Geometría proyectiva del plano y del espacio. Cap. IX: Generación proyectiva de cónicas y cuádricas. Cap. X: Iniciación a la Geometría Algebraica.

En todos los capítulos se han seleccionado los teoremas más característicos y los problemas más atractivos. Muchos problemas aparecen también como ejercicios. En conjunto es un libro hermoso, con el delicado "Flavour" de la geometría griega, cuyas ideas no aparecen como segundo plano ya marchitadas por el tiempo, sino que son el núcleo principal, al que se engarzan, como adornos complementarios, las ideas nuevas, formando una unidad perfecta. — *L. A. S.*

ANALES DE LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

ACTIVIDAD DE LA MONTMORILLONITA EN EL SISTEMA REOLOGIGO BENTONITA - AGUA

Por J. C. VARELA [1], E. PEREIRA y T. G. KRENKEL
Departamento de Tecnología Química, Facultad de Ciencias Exactas
Universidad de La Plata

RESUMEN

El comportamiento tixotrópico de las fracciones montmorilloníticas obtenidas de dos bentonitas nacionales de distintas regiones, es analizado en las curvas de esfuerzo de corte vs. velocidad de corte obtenidas con un viscocímetro rotacional de cono y plato.

Los resultados de los ensayos realizados suspendiendo en agua las fracciones montmorilloníticas puras y con el agregado de caolín, cuarzo y feldespato, evidencian una disímil distribución de cargas positivas y negativas en las superficies de las dos fracciones montmorilloníticas, permitiendo además determinar el grado de actividad de los distintos minerales en la mezcla que generalmente constituye una bentonita.

Las distintas y a veces encontradas teorías que sobre la estructura del gel tixotrópico bentonita-agua se encuentran en la literatura fueron analizados en los resultados, siendo aplicables sólo en forma discriminada en las dos montmorillonitas. Se puede concluir que no puede haber una teoría general que explique la estructura del mencionado gel.

SUMMARY

The tixotropic hehavior of the montmorillonitic fractions of two Argentine bentonites occuring in differents regions of the country is studied. Shear stress vs shear rate curves were obtained with a cone and plate rotationel viscometer.

Water suspensions of tho montmorillonite fractions and suspensions containing also kaolin, quarz and feldspar evidence an heterogeneous distribution of positive and negative charges in the surface of both montmorillonitic fractions. These suspensions also allow determining the degre of activity of the differents

[1] Becario del CONICET.

minerals in the mixture. These particular mixtures composition are charaeteristic of bentonites.

The different theories about tixotropec bentonite-water gel structure found in the literature are analyzed in the light of the experimental results and cannot thoroughtly be appled. This allows to conclude that a generalized theory explaining the bentonite gel structure cannot be set.

1. INTRODUCCION

Un gel de arcilla-agua constituye una estructura cuyas propiedades mecánicas dependen fundamentalmente de los minerales arcillosos que forman parte de la arcilla : montmorillonita, caolinita, etc.

R. Houwink ([6]) analizó la adhesividad de los minerales de arcilla, la cual es una función de fuerzas moleculares ejercidas por superficies sólidas. La montmorillonita según dicho autor, actúa como el mejor adhesivo entre los minerales de arcilla debido a su hinchamiento; y éste, según Tschapek ([16]) es máximo cuando la arcilla está saturada con cationes monovalentes y en ausencia de electrolitos. De acuerdo con Houwink, las distancias y puntos de contacto entre partículas es una función definida de la capacidad de mojado.

T. Wattanabe ([20-21]) trabajando sobre dos bentonitas de distinta procedencia, determinó que el tipo de unión depende del material lo que daría distinta fortaleza al gel y clasificó el gel tixotrópico de bentonita en dos tipos, de acuerdo a la forma de asociación entre partículas; en uno de ellos las partículas están unidas por un punto y en el otro tipo por dos o más puntos.

Estos resultados estarían de acuerdo con las teorías que sustentan que las partículas se unen directamente para la formación de la estructura del gel tixotrópico ([4-5]). Hemos visto en un trabajo anterior ([18]), sin embargo, que la formación de la estructura del gel tixotrópico bentonita-agua depende de más de un mecanismo. Si bien en ciertas circunstancias puede prevalecer una variable dada para el desarrollo de un mecanismo determinado, además del origen del material variables como concentración de sólido, iones de intercambio, tipo y/o concentración de electrolitos, afectan notablemente la forma en que se estructura el gel (y por consiguiente las propiedades de flujo del mismo).

De cualquier forma y siempre de acuerdo con dicho trabajo, las distintas muestras de bentonita presentan diferencias de comporta-

miento aún estando: con un mismo ion de intercambio (Na), igual concentración de sólido en la suspensión y libre de electrolitos en el medio. En tales condiciones las diferencias observadas, son atribuibles a distintas propiedades en las partículas sólidas. El comportamiento característico de las bentonitas se debe principalmente a la fracción montmorillonítica, pero los demás minerales que la acompañan pueden afectar dicho comportamiento en un grado y/o sentido que resulta difícil de analizar en la bentonita original; sobre todo teniendo en cuenta que un mismo tipo de mineral pudiera actuar en forma distinta según su origen.

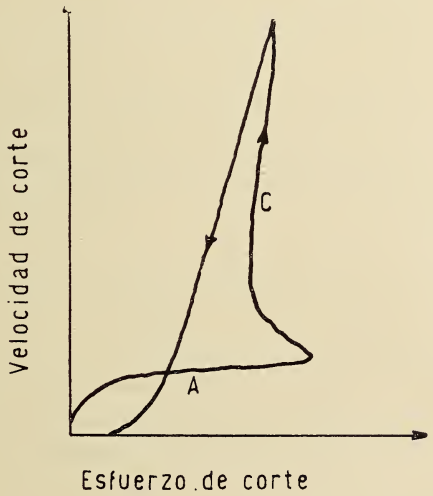


Figura 1-1

Con esta base, se obtuvieron para el presente trabajo las fracciones montmorilloníticas de dos bentonitas naturales que presentaban diferencias notables de comportamiento en las condiciones de similitud marcadas más arriba. Estas fracciones fueron estudiadas desde un punto de vista reológico: 1) como tales y 2) con el agregado de los minerales que principalmente las acompañan en la muestra original. (Identificación por rayos X).

Para realizar dicho estudio es importante analizar previamente la curva de flujo de estas suspensiones (velocidad de cortes vs. esfuerzo de corte), la cual tiene una forma de recorrido que podríamos dividir en tres zonas para la rama ascendente (fig. 1.1), que es la rama más importante para analizar la destrucción del

gel. Una primera zona A, donde las suspensiones se comportan en primera aproximación como dilatantes; luego un pico B, donde se produce un cambio más o menos brusco del esfuerzo de corte; y una tercera zona C, donde aparecen características que varían en primera aproximación, entre las de pseudo-plástico y un plástico de Bingham.

La zona A, se debe a la resistencia a la destrucción de una forma de estructura que comprende, evidentemente, a todo el volumen de la suspensión, ya sea dicha estructura un esqueleto de partículas que se contactan directamente ([4, 5, 10, 11, 12, 15]) o donde tanto las partículas como los iones y/o las moléculas de agua son elementos básicos de la red formada ([2, 3, 7, 8, 13, 14, 17]).

El pico B, de acuerdo con McKennel, R. llamaremos a este pico valor de fluencia debido evidentemente a una ruptura de esta estructura del gel, marca el límite de separación entre una zona donde existe un orden estructural en todo o la mayor parte del volumen de la suspensión.

La zona C, donde las unidades estructurales anteriormente mencionadas buscan un orden que el esfuerzo de corte aplicado impide lograr.

En materiales de distinto comportamiento las fuerzas de unión de la estructura, también son distintas. Al destruir el gel se hacen visibles estas diferencias y (de nuestro trabajo anterior) ([18]) es al iniciarse la destrucción (zona A, pico B) donde resulta más fácil observarlos, pues es cuando son más intensos los lazos producidos por ellas.

En esta parte de la curva reológica es donde principalmente realizamos nuestro estudio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Material y método utilizado

Fueron utilizadas dos fracciones de montmorillonitas Na, obtenidas a partir de las bentonitas Barreal (San Juan) y Las Chapas (Mendoza) elegidas como representativas de dos grupos bien diferenciados ([18]) y además, fracciones menores de un micrón de caolinita Na, cuarzo y feldespato (albita).

Las fracciones montmorilloníticas fueron logradas centrifugando a 17.000 g suspensiones de las bentonitas en agua destilada luego de un cierto número de lavados la fracción montmorillonítica permanece suspendida, aún con un tiempo prolongado de centrifugación; lo cual fue confirmado mediante el análisis con rayos X (fig. 23.1).

Las curvas de flujo, velocidad de corte vs. esfuerzo de corte, fueron obtenidas sobre suspensiones en agua destilada de: 1) las dos fracciones montmorilloníticas puras; 2) sobre muestras binarias montmorillonita-diluyente, con 5 %, 15 % y 35 % de cuarzo, feldespato o caolinita-Na (éstos son considerados diluyentes).

Fig. 21-1. — Montmorillonita : A, Las Chapas ; B, Barreal

2.2. Equipos utilizados

1. Viscosímetro Ferranti-Shirley de cono y plato con registrador X - Y.
2. Equipo para Difrección por rayos X. Philips PW 1150.

2.3. Resultados experimentales

Variando los tiempos de descanso, las montmorillonitas puras (figs. 21.3 y 23.2) presentan curvas de flujo que difieren notablemente de forma. Mientras que en Barreal no existe un valor de fluencia que represente un cambio brusco en la curva de subida, en Las Chapas el pico que determina el valor de fluencia es bien destacado. Las diferencias entre las dos muestras son más visibles

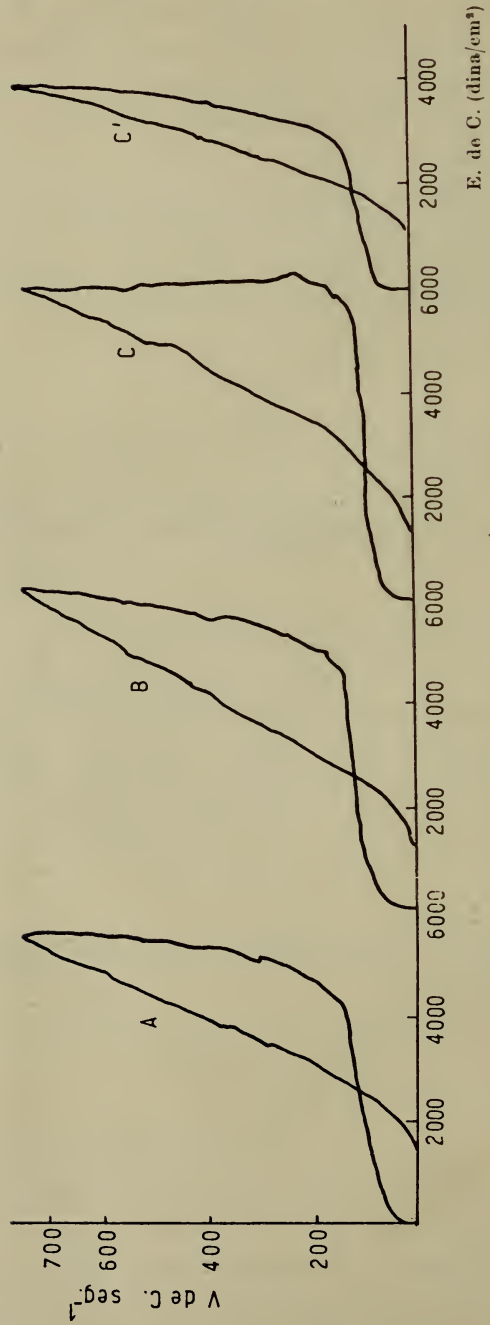


Fig. 23-1. — Montmorillonita Barreal; suspensión al 11 %; tiempos de descanso: A, 5 horas; B, 24 horas; C, 1 mes; C', 5 minutos

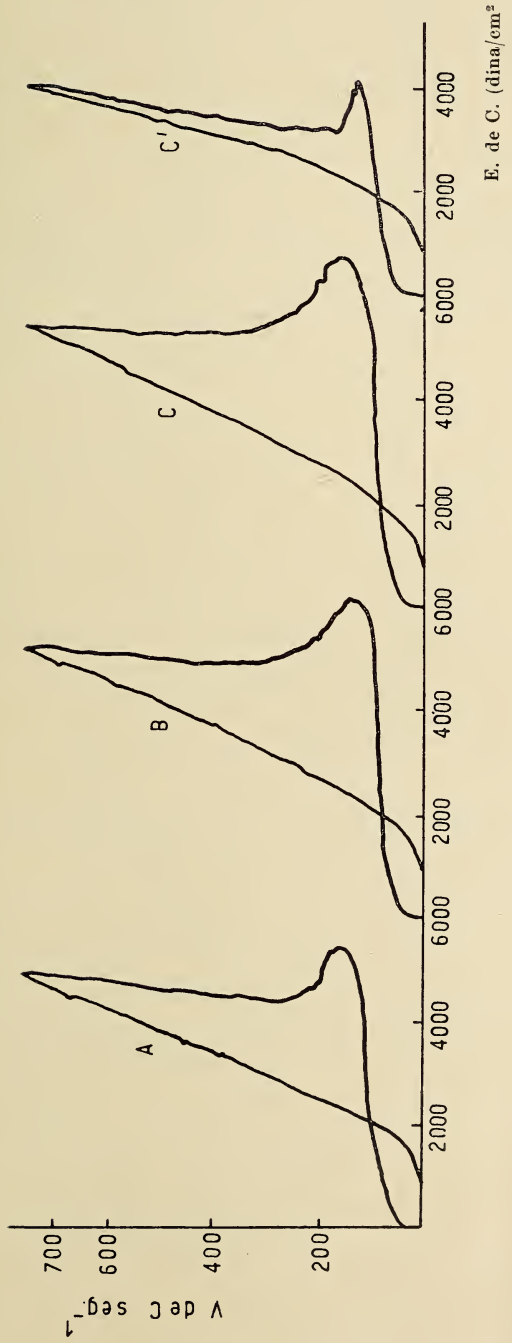


Fig. 23-2. — Montmorillonita Las Chapas ; suspensión al 11 % ; tiempos de descanso : A, 5 horas ; B, 24 horas ; C, 1 mes : C', 5 minutos

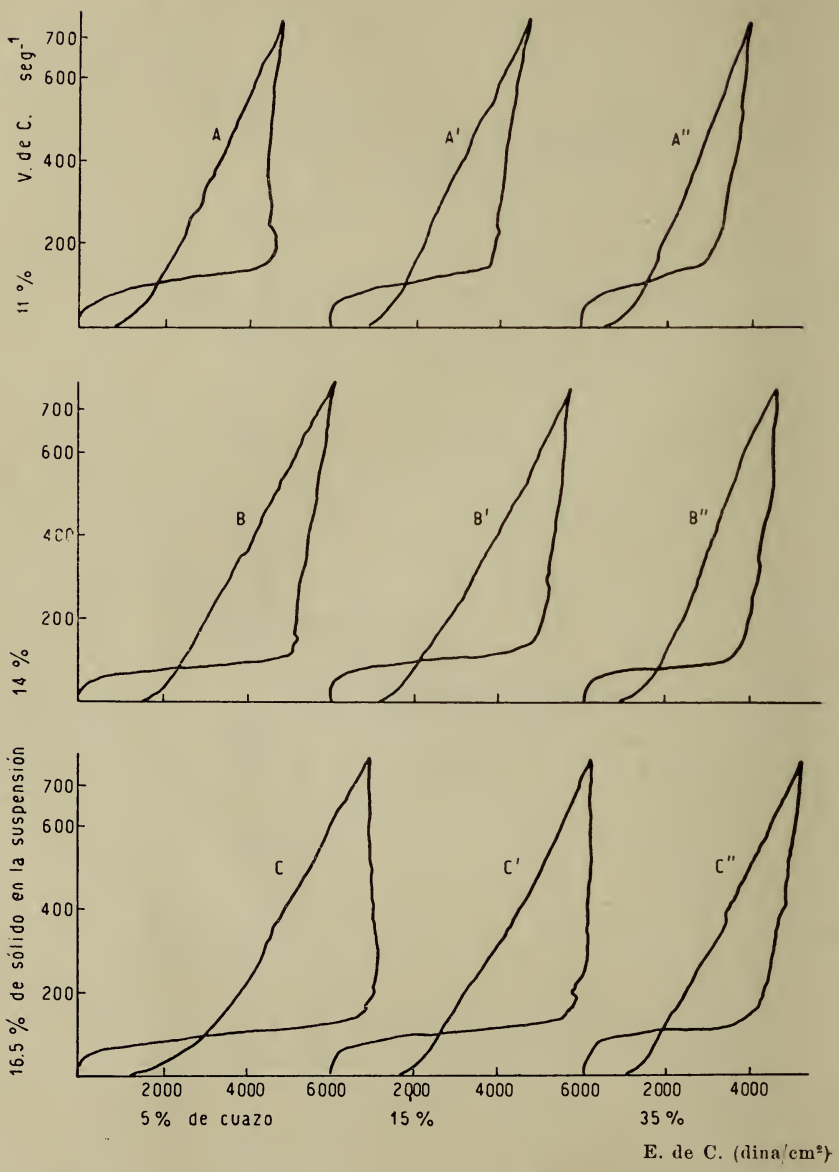


Fig. 23-3. — Montmorillonita Berreal-Cuarzo

con cortos períodos de descanso; a los cinco minutos la curvatura del valor de fluencia de Barreal ha disminuido notablemente, en tanto que en Las Chapas, si bien la consistencia (que queda determinada por el área encerrada entre la curva de subida y el eje de ordenadas) ha disminuido como en la anterior el pico de valor de fluencia sigue sinedo muy destacado.

De las curvas obtenidas con distintas proporciones montmorillonita Barreal/cuarzo y distintas concentraciones de las mezclas sólidas en la suspensión (fig. 23.3), aquella con 5 % de cuarzo y 11 % de sólido en la suspensión (A) es la que poseee el más destacado pico de valor de fluencia con respecto al resto de la curva de subida. Determinaciones cuyos gráficos no se presentan, permitieron hallar un ámbito de máximo efecto entre 5 % y 10 % de cuarzo.

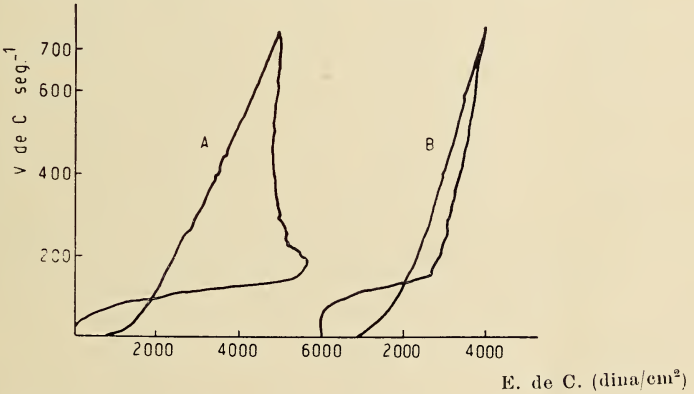


Fig. 23-4. — Montmorillonita Barreal. 5 % cuarzo. Tiempos de descanso: A, 1 mes; B, 5 minutos. Concentración de sólido 11 %

La influencia del cuarzo, en el aumento del valor de fluencia se evidencia comparando las figuras 23.1 de montmorillonita Barreal y 23.3 de montmorillonita Barreal-cuarzo.

El cuarzo en suspensión (según ensayos realizados) no muestra comportamiento tixotrópico, salvo a concentraciones tan elevadas (75 a 80 %) que no son las que se encuentran en nuestro estudio. Sin embargo agregado en pequeñas proporciones en la montmorillonita Barreal "induce" a la formación de un estructura en el gel con un valor de fluencia más destacado que aquel desarrollado por la montmorillonita pura (fig. 23.1 *a*). Esta propiedad "inductora" es más notable en las suspensiones diluidas (fig. 23.3).

Este efecto del cuarzo, notablemente dependiente del tiempo de reposo (fig. 23.4) es prácticamente despreciable a tiempos cortos y

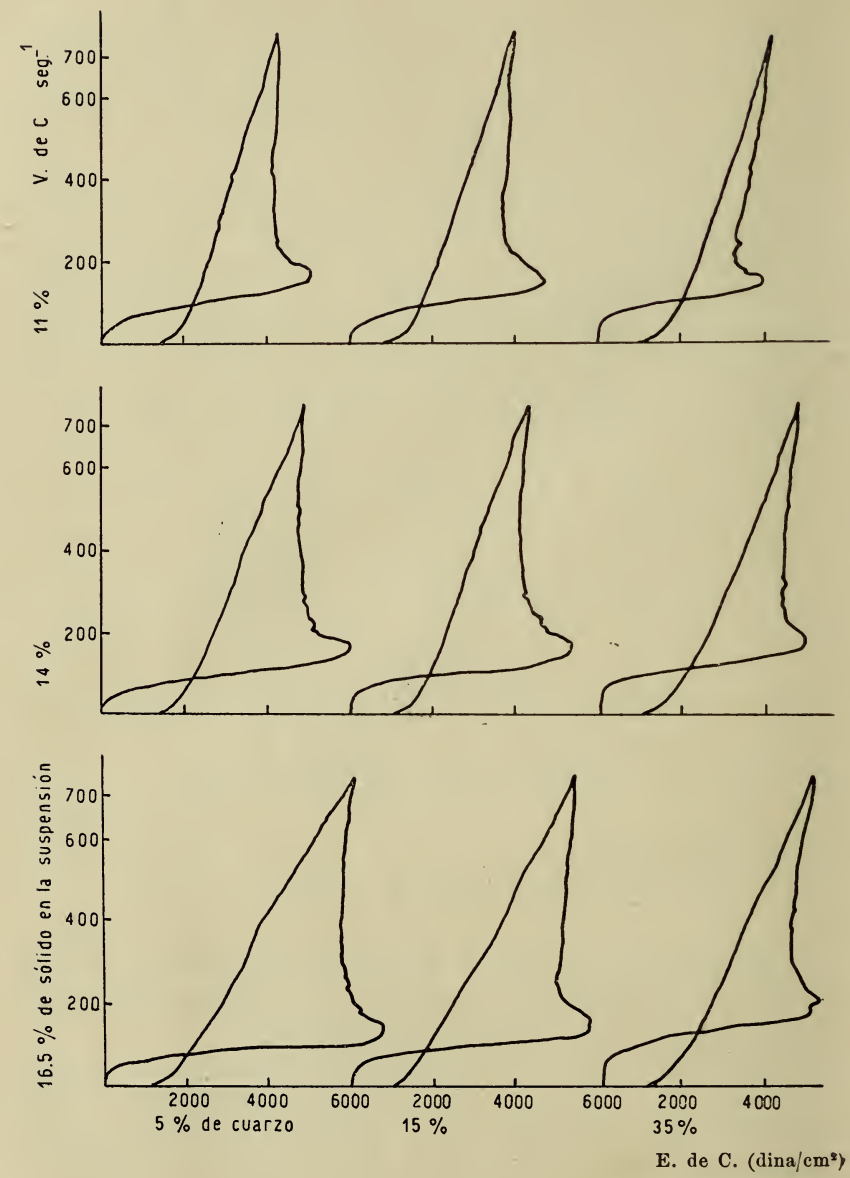


Fig. 23-5. — Montmorillonita Las Chapas-Cuarzo

por consiguiente se puede deducir que la velocidad de reconstrucción de dicha estructura, "inducida", es baja.

En contraposición con la muestra Barreal, en la montmorillonita Las Chapas (fig. 23.5) el agregado de cuarzo desde 5 % hasta 35 % ocasiona una disminución progresiva de la consistencia y del pico "B", cualquiera sea el tiempo de reposo (fig. 23.6). Es decir que el cuarzo en este caso se comportaría como un diluyente inerte.

La mezcla de la montmorillonita Barreal con feldespato presenta características parecidas a la mezcla con cuarzo; pero la magnitud del efecto con feldespato es menor (fig. 23.7), razón por la cual resulta más indefinida la zona de concentración donde la acción analizada es máxima; con 5 % y 15 % de feldespato en la mezcla,

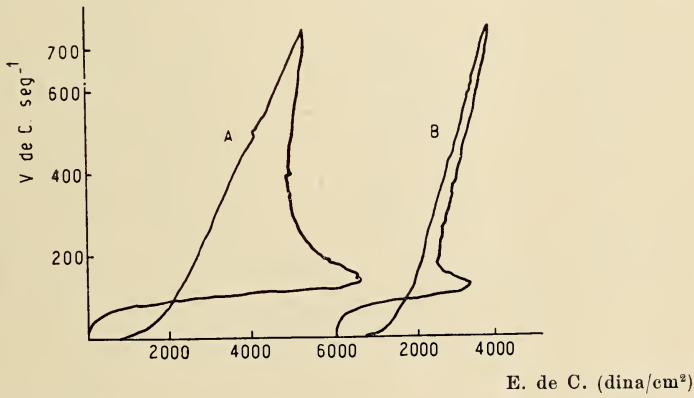


Fig. 23-6. — Montmorillonita Las Chapas. 5 % cuarzo. Tiempos de descanso : A, 1 mes, B, 5 minutos. Concentración de sólido 11 %

la formama de la curva de subida es más o menos igual, aunque el ojal de histéresis y la consistencia disminuyen como consecuencia de la reducción en el contenido de montmorillonita.

En las mezclas montmorillonita Las Chapas - feldespato y montmorillonita Las Chapas - cuarzo, prácticamente no se encuentran diferencias. Esto es de tal forma que las figuras 23.5 tanto podrían corresponder a las mezclas con feldespato como con cuarzo.

La figura 28.8 muestra que a una concentración de 40 % en la suspensión el desarrollo del gel tixotrópico de la caolinita es relativamente bajo; siendo realmente notable en cambio a 60 %, lo cual indica, en este rango, el aumento de la consistencia con la concentración. (Reciclos hechos a corto período de descanso muestran un cambio brusco en el esfuerzo de corte, "definiendo" el valor de fluencia).

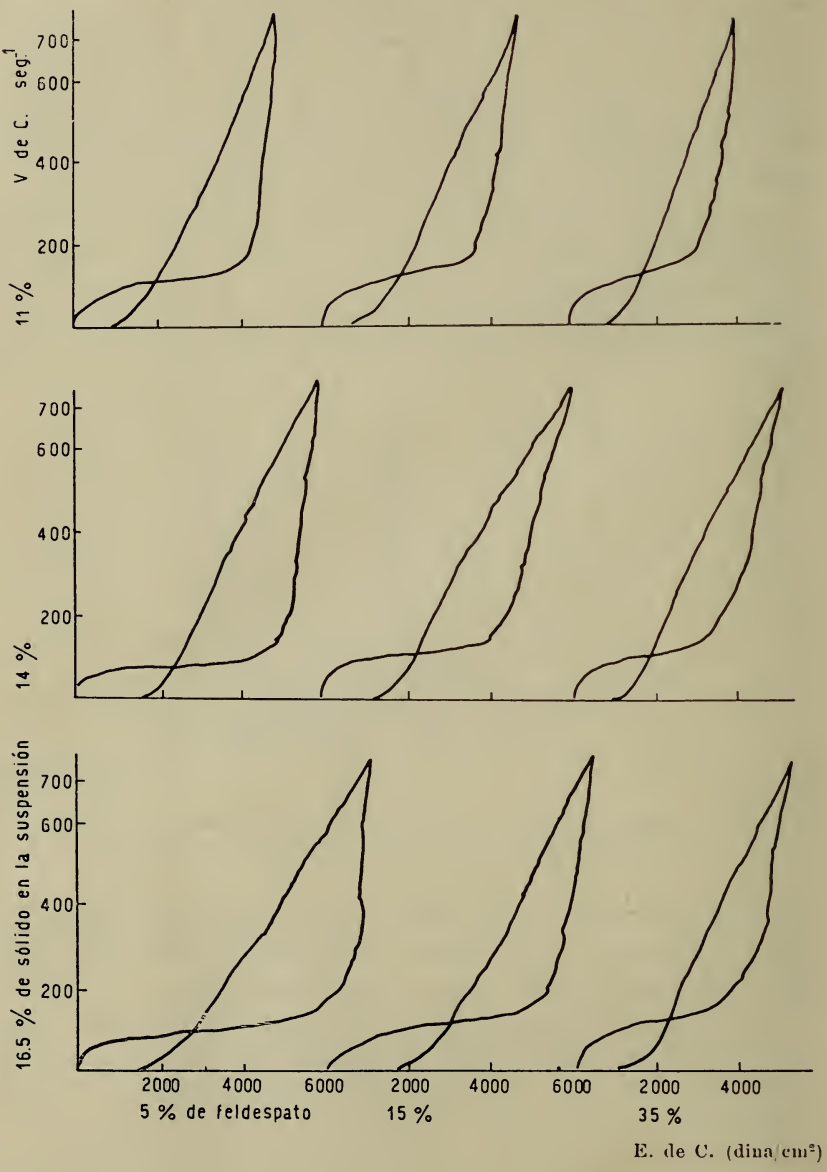


Fig. 23-7. - Montmorillonita Barreal-Feldespato

Contrariamente a lo que ocurría con las mezclas de montmorillonita Barreal con cuarzo y con feldespato), en las mezclas montmorillonita Barreal-caolinita (fig. 23.)) el valor de fluencia crece paralelamente con el aumento de concentración de caolinita en la mezcla sólida (comparar con la fig. 23.1 a).

Con 5 % de caolinita y un mes de descanso (fig. 23.10) el pico de fluencia se ha desarrollado notablemente (comparar con la fig. 23.1). Si bien el aumento progresivo de caolinita en la fase sólida trae como consecuencia una disminución en la consistencia de la suspensión (lo cual está de acuerdo con el comportamiento individual de la caolinita vista más arriba), el valor de fluencia es más destacado, aún con cortos períodos de descanso (fig. 23.11).

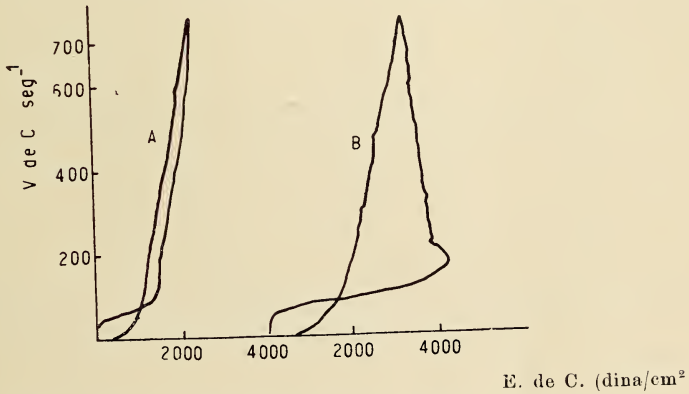


Fig. 23-8. — Caolinita suspendida en agua ; A, 40 % ; B, 60 %

Indica esto que con el aumento de concentración en la mezcla, ha crecido la actividad de la caolinita en la formación de la estructura. Lo que contrasta con lo visto hasta aquí para la montmorillonita Barreal y sus mezclas con las otras especies mineralógicas.

Las características de las suspensiones de las mezclas montmorillonita Las Chapas-caolinita, no difieren mucho de las ya vistas con los otros diluyentes. El único efecto observable (fig. 23.12) es que la caolinita actúa como un diluyentes que tiende a disminuir la gelificación; aunque no en forma tan pronunciada como el cuarzo el feldespato.

El pico "B" de valor de fluencia, que se mantiene bajo reciclo con cortos períodos de descanso (fig. 23.13) es menor que el observado co nla montmorillonita pura, como índice del freno que significa aquí la caolinita para el desarrollo de dicho pico.

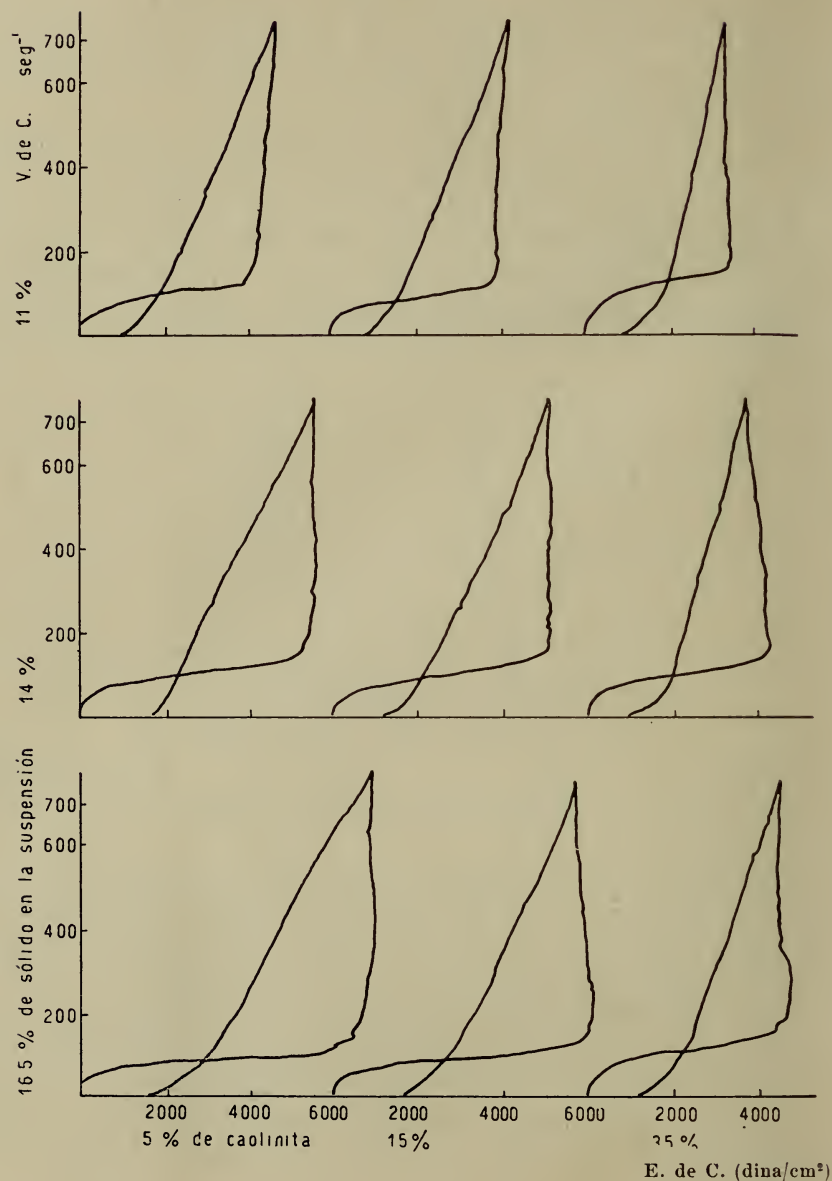


Fig. 23-9. — Montmorillonita Barreal-Caolinita

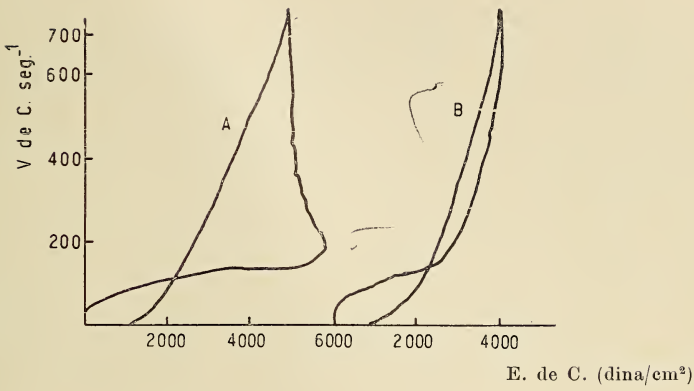


Fig. 23-10. — Montmorillonita Barreal. 5 % Caolinita. Tiempos de descanso : A, 1 mes ; B, 5 minutos. Concentración de sólido 11 %

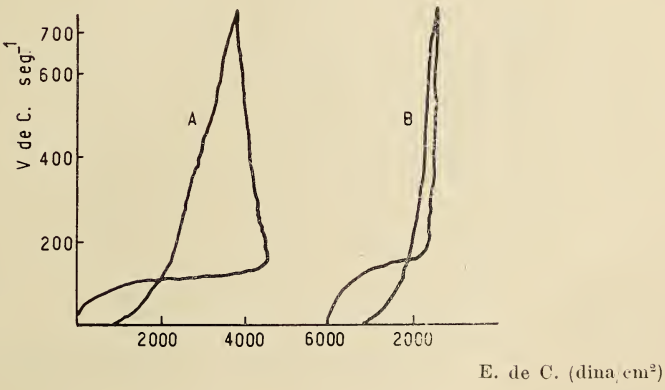


Fig. 23-11. — Montmorillonita Barreal. 35 % caolinita. Tiempos de descanso : A, 1 hora ; B, 5 minutos. Concentración de sólido, 11 %

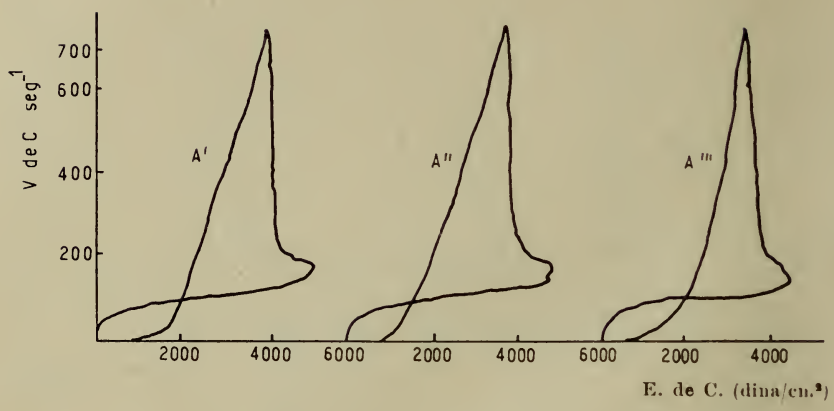


Fig. 23-12. — Montmorillonita Las Chapas-Caolinita : A', 5 %; A'', 15 %; A''', 35 % de caolinita en la mezcla. 11 % de sólido en la suspensión

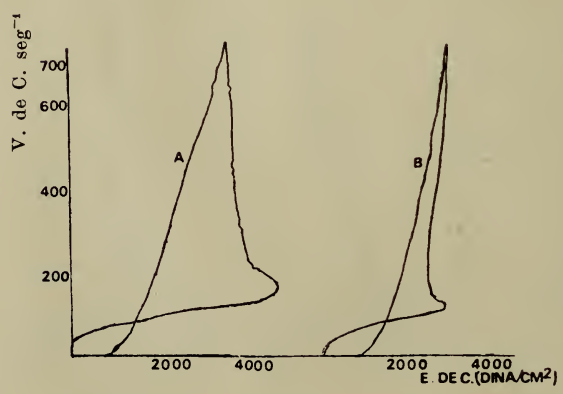


Fig. 23-13. — Montmorillonita Las Chapas. 35 % caolinita. Tiempos de descanso : A, 1 mes ; B, 5 minutos. (Concentración de sólido, 11 %)

3. DISCUSION

Las notables diferencias en el comportamiento de las dos montmorillonitas, son evidentemente atribuibles a la existencia de una disímil distribución de cargas superficiales en ambos materiales.

En Barreal, la ortodoxa teoría de que sólo existen cargas negativas en la superficie es de fácil aplicación, y la formación del gel puede explicarse por la interacción de las dobles capas eléctricas de las partículas individuales. En esta estructura, las cargas de la superficie, los iones del medio y las moléculas del agua orientadas (por hidratación de los iones y/o por el gradiente de potencial existente en las dobles capas) son las unidades estructurales que dan consistencia al gel. Estas "unidades" estructurales (relativamente voluminosas) al ser removidas por un esfuerzo de corte, no necesitan posteriormente (en el reposo) un tiempo demasiado largo para dar cierta consistencia al gel con una distribución relativamente al azar; pero, necesitan un tiempo prolongado para que alcancen un orden (desplazándose o rotando) que, además de una mayor consistencia, den rigidez a la estructura como para que generen un valor de fluencia destacada.

En Las Chapas es también de importancia la intervención de las unidades estructurales: iones y moléculas de agua [2, 3, 7, 8, 17, 19] en la consistencia del gel, intervención que se hace mayor al crecer por reposo el orden; pero con respecto a las cargas de superficie, la teoría de que existen cargas de un solo signo (neg.) es de imposible aplicación Los valores de fluencia tan destacados de este montmorillonita, aún con pequeños períodos de descanso, se interpreta por la presencia de cargas de distinto signo en las superficies [1, 15] que unen con notable rigidez y rápidamente a las partículas. Estas partículas unidas forman la estructura fundamental de este tipo de gel, y esta unión directa podrían ser los puntos de contacto encontrados por T. Wattanabe entre cargas positivas y negativas, lo que queda demostrado en el notable valor de fluencia.

El comportamiento del cuarzo y el deldespato en las condiciones que se utilizaron para efectuar las mezclas artificiales en la montmorillonita Las Chapas es de fácil explicación ya que ha actuado como diluyente.

Cuando se preparan las mezclas con la montmorillonita obtenida de Barreal la explicación de su actividad se hace más dificultosa ya

que ambos minerales son de muy baja actividad superficial. No obstante los resultados aquí demuestran que sus partículas, cuando no están en excesiva concentración, orientan el sistema hacia una estructura más rígida.

En el caso del caolin (que tiene cargas negativas y positivas superficiales), formaría puentes de unión entre las partículas de montmorillonita (visto en Barreal), siendo el número de uniones una función de las pocas cargas por unidad de superficie de la caolinita.

BIBLIOGRAFIA

1. Cashen, G. H. Trans. Faraday Soc., *55*, 477 (1959).
2. Deryagin, B. D. y Yashin, V. N. Kolloid Zh., *24*, 438 (1962).
3. Eirish, M. V. Khim. i Khim. Techn., *3*, 1022 (1960).
4. Gabrysh, W. F., Eyring, H., Pan Lin-Sen y Gabrysh, A. F. J. Am. Cer. Soc.. *46*, 523 (1963).
5. Hofmann, U., Fhan, R. y Weiss, A. Clay Minerals Bull., *10*, 70 (1953).
6. Houwink, R. Kolloid Z., *151*, 143 (1957).
7. Kazda, J. Silikaiy, *6*, 1 (1962).
8. Kolaian, I. H. y Low, P. F. Clays and Clay Minerals, *9*, 71 (1962).
9. Mc.Kennell, R. *The Measurement and Control of Viscosity and Related Flow Properties*. (Reprint) Ferranti Ltd., Moston, Manchester (1960).
10. M'Ewen, M. B. Clay Minerals Bull., *1*, 177 (1957).
11. M'Ewen, M. B. and Pratt, M. I. Trans. Faraday Soc., *53*, 535 (1957).
12. M'Ewen, M. B., Pratt, M. I. and Mould, M. L. Trans. Faraday Soc., *53*, 548 (1957).
13. Norris, K. Disc. Faraday Soc., *18*, 120 (1954).
14. Norrish, K. and Rausell-Colom, J. A. Clays Minerals Bull., *5*, 9 (1962).
15. Samson, K. G., Smith, R. G. and White, D. Trans. Brit. Cer. Soc., *67*, 83 (1968).
16. Tschapek, M. *El agua en el suelo*. Manuales de Ciencias Actual, Madrid, (1966).
17. Van Olphen, H. J. Coll. Sci., *17*, 660 (1962).
18. Varela, J. C., Pereira, E. and Krenkel, T. G. *Acción de los iones de cambio (Ca y Na) y los electrolitos del medio sobre la reología del sistema bentonita agua*. Anales de la Sociedad Científica Argentina, Tomo CIC-123/143-sept.-oct. 1970.
19. Von Platen, H. and Winkler, H. G. F. Kolloid Z., *158*, 322 (1958).
20. Watanabe, T. Bull. Chem. Soc. Japan, *33*, 347 (1960).
21 — Idem, pág. 523.

REACCIONES DE LOS ATOMOS DE FLUOR Y DE LOS RADICALES FO CON COMPUESTOS N, O, F

I) OBSERVACIONES RESPECTO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ATOMOS DE FLUOR Y RADICALES FO FRENTE AL ONF, FNO_2 Y NO_3F

II) LA CINETICA Y EL MECANISMO DE LA REACCION FOTOQUIMICA ENTRE EL MONOXIDO DE DIFLUOR (F_2O) Y EL NITRATO DE FLUOR (NO_3F)

Por P. J. BRUNA, J. E. SICRE y H. J. SCHUMACHER

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas
Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata

---

SUMMARY

The behaviour of F-atoms and FO-radicals against nitrosyl fluoride, nitryl fluoride and fluorine nitrate is reported.

NOF reacts, at room temperature, with F-atoms which were produced by photolysis of F_2. The final product is trifluoramine oxide (F_3NO) with a low quantum yield. At the same conditions F-atoms do not react with NO_2F or NO_3F giving any stable compound.

FO-radicals produced by photolysis of F_2O react with the three above mentioned molecules. With NOF the final product is NO_2F. The quantum yield is less than one and depends on the concentration of NO_2F, which acts as an inhibitor. This behaviour could be explained with the results obtained in the quantitative study of the reaction between FO-radicals and NO_3F molecules. The final products of this reaction are NO_2F, F_2 and O_2. NO_2F has a strong inhibiting effect, which decreases rapidly with the increases of temperature.

It was possible to elaborate a mechanism, which explained in a quantitative manner all the experimental results. The essential part of this mechanism is the formation of the unstable intermediate, F_2NO_3, in equilibrium with FO and FNO_2 : $FO + FNO_2 \rightleftarrows F_2NO_3$. The kinetical parameters of the different steps are given.

I) OBSERVACIONES RESPECTO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ATOMOS DE FLUOR Y RADICALES FO FRENTE AL ONF, FNO_2 Y NO_3F

En un trabajo anterior realizado por Sicre y Schumacher [1], se halló que el flúor molecular, agregado en pequeña cantidad, aumenta, exactamente por un factor dos, la velocidad de descomposición térmica del nitrato de flúor a temperaturas alrededor de los 100° C. Esto fue explicado suponiendo que ocurre una reacción rápida entre FO y una molécula de nitrato de flúor.

El mecanismo completo es:

$$NO_3F \rightarrow NO_3 + F$$

$$NO_3 + F_2 \rightarrow FNO_2 + FO$$

$$FO + NO_3F \rightarrow FNO_2 + F + O_2$$

$$F + F + M \rightarrow F_2 + M$$

En esa oportunidad, con el fin de comprobar esta reacción, se fotolizó F_2O en presencia de NO_3F, en un recipientes de cuarzo a temperatura ambiente. El transcurso de la reacción no pudo seguirse nada más que por un breve intervalo, dado que el FNO_2 formado ataca la pared del recipiente; sin embargo, pudo verificarse que, la velocidad de aumento de la presión de la primera medida duplica el valor de la fotólisis del F_2O sólo. Esto está de acuerdo con la estequiometría.

$$F_2O + h\nu + NO_3F \rightarrow FNO_2 + F_2 + O_2 \qquad (i)$$

Por otra parte, se comprobó, fotolizando solamente flúor, que los átomos de flúor no descomponen el nitrato de flúor.

Con el objeto de obtener datos fidedignos se reinició el estudio de la reacción (i), en forma cuantitativa, para lo cual fue necesario, por un lado, utilizar materiales resistentes a esos reactivos y por el otro, conocer previamente el comportamiento químico del FNO_2 con los átomos de flúor y radicales FO.

A los efectos de tener un visión más completa del comportamiento de los compuestos derivados del N, O y F frente al átomo de flúor y al radical FO, comenzaremos por señalar cómo se comporta frente a los mismos, el derivado más sencillo, es decir, el FNO.

Hemos podido comprobar que el FNO reaciona lentamente con los átomos de flúor producidos por la fotólisis del flúor, formándose como producto final el óxido de trifluoramina (ONF_3), con baja eficiencia cuántica. Este compuesto fue descubierto en 1966 por varios grupos de investigadores (2), utilizando otros métodos de preparación. Cabe señalar que posteriormente Fox y col. (3) describieron un modo de obtención del ONF_3 muy similar al nuestro.

Esa reacción transcurre con disminución de presión, de acuerdo a la estequiometría siguiente:

$$F_2 + h\nu + FNO \rightarrow ONF_3$$

Con respecto al bajo rendimiento de esta reacción, cabe mencionar, como un hecho general, que las reacciones con átomos de flúor que tienen energías de activación relativamente grandes son sensibles al oxígeno, el cual normalmente acompaña al flúor como impureza. El oxígeno produce un marcado efecto inhibidor tal como ha sido señalado por Schumacher y col. en varias reacciones de los átomos de flúor; por ej. con el CO_2 (4) y con el SOF_4 (5). La disminución de la eficiencia cuántica ha sido explicada en base a las reacciones siguientes:

$$F + O_2 \rightleftarrows FO_2$$
$$F + FO_2 \rightarrow F_2 + O_2$$

El fluoruro de nitrosilo reacciona también con los radicales FO. Esto se puso en evidencia durante la fotólisis del F_2O en presencia de NOF, observándose que la velocidad de aumento de presión (v) es, en estas condiciones, menor que en ausencia de NOF, (v_0).

Como producto se forma el fluoruro de nitrilo, es decir, que la reacción global es:

$$F_2O + h\nu + FNO \rightarrow FNO_2 + F_2$$

El hecho que la velocidad de aumento de presión observada $v = \frac{\Delta p}{\Delta t}$ no sea nula, nos indica que la eficiencia cuántica es $\Phi_{FNO_2} < 1$. Teniendo en cuenta las estequiometrías de esta reacción y la de la fotólisis del F_2O solo:

$$F_2O + h\nu \rightarrow F_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \qquad (ii)$$

resulta para la velocidad de formación del FNO_2:

$$v_{FNO_2} = 2\,(v_0 - v).$$

Para esta reacción no se pudo encontrar un esquema de reacción sencillo que explicara en forma satisfactoria los hechos experimentales. Esto se justifica si tenemos en cuenta que, como lo pudimos comprobar posteriormente, los radicales FO reaccionan con el producto de reacción FNO_2, favoreciendo la recombinación de los radicales FO, sin formar un compuesto estable que pueda ser detectado mediante técnicas espectrofotométricas.

El hecho que en nuestras condiciones experimentales no se observara la formación del ONF_3 se explica por la menor concentración estacionaria de átomos de flúor y, además, por el fuerte efecto inhibidor del oxígeno presente.

Con respecto al comportamiento del fluoruro de nitrilo frente a los átomos de flúor debemos señalar que, bajo nuestras condiciones experimentales, es decir, temperatura ambiente y presiones de reactivos de una atmósfera, aproximadamente, no se ha observado una descomposición del mismo ni la formación de vestigios de intermediarios estables.

II) LA CINETICA Y EL MECANISMO DE LA REACCION FOTOQUIMICA ENTRE EL MONOXIDO DE DIFLUOR (F_2O) Y EL NITRATO DE FLUOR (NO_3F)

Parte experimental

Reactivos

El *monóxido de diflúor* fue extraído de un cilindro de la firma Allied Chem., EE. UU. Con el objeto de eliminar el oxígeno y las impurezas condensables que pudiera contener, se procedió a destilarlo a baja presión, entre las temperaturas -183 y $-196°$ C. El producto fue almacenado en un balón de dos litros convenientemente protegido de la luz.

Al *óxido nítrico* se lo preparó por el método que consiste en hacer reaccionar una solución de sulfato ferroso, acidificada con ácido sulfúrico, y una solución de nitrito de sodio. Se lo purificó mediante sucesivos pasajes por trampa a $-78°$ C, burbujeando en ácido sulfúrico, trampas a $-120°$ C, y se lo condensó a la tempera-

tura del aire líquido. Luego se procedió a almacenarlo en un balón de dos litros a una atmósfera de presión, dejándolo sublimar a baja temperatura.

El *oxígeno* provenía de un cilindro comercial y se lo purificó mediante el pasaje por ácido sulfúrico concentrado y por una trampa a −183° C. Se lo almacenó en un balón en estado gaseoso.

El *dióxido de nitrógeno* fue preparado por reacción directa de los gases NO y O_2, en un balón de vidrio pyrex de cinco litros de capacidad. El exceso de oxígeno fue eliminado mediante evacuación, condensando el producto en una trampa enfriada en aire líquido.

El *fluoruro de nitrilo* fue preparado en la misma celda de reacción directa de una cantidad medida de NO_2 y flúor hasta ligero exceso.

Al *nitrato de flúor* se lo preparó mediante un método similar al descripto por Yost y Beerbower (6).

Aparato utilizado

Se usó el aparato ya descripto en un trabajo previo (7).

La fuente de luz estaba constituida por una lámpara de mercurio de alta presión Osram HBO de 500 W.

La luz monocromática (365 mμ) se obtuvo intercalando los filtros UG2T y WG3 de 2 mm de espesor, de la casa Schott, Mainz.

Los ensayos y sus resultados

Se realizaron en total unos cuarenta ensayos, a las temperaturas de 25, 34 y 44° C. El límite superior de temperatura está impuesto por el hecho que, a temperaturas mayores de 50° C, disminuye la viscosidad de la cera Halocarbon que adhiere las placas de fluoruro de calcio al cuerpo de la celda, por lo cual sede la capa de adhesión y no permite mantener al recipiente estanco.

Las presiones del monóxido de diflúor utilizadas fueron variadas entre 100 y 200 torr, aproximadamente, mientras que las presiones iniciales de nitrato de flúor se variaron entre 11 y 81 torr.

Se realizaron ensayos variando la intensidad de la luz mediante la intercalación de una fina malla metálica que dejaba pasar solamente el 35 % de la luz. Todos los ensayos se realizaron utilizando luz monocromática de 365 mμ.

La reacción transcurre con aumento en la presión total, siendo la variación de presión, mayor que la correspondiente a la fotólisis del óxido de flúor solo.

Por análisis en el infrarrojo se comprobó que el único producto final de reacción nitrogenado es el fluoruro de nitrilo, formándose además, flúor y oxígeno, de acuerdo con (*i*).

Se realizaron dos series de ensayos: en una se partió de F_2O y NO_3F puros, mientras que en la otra serie, además de dichos reactivos, se agregó inicialmente el producto de reacción. fluoruro de nitrilo. La presión de este reactivo fue variada entre 3 y 15 torr.

De acuerdo con las estequiometrías de las reacciones (*i*) y (*ii*), observamos que si a la velocidad v de aumento de presión correspondiente a la fotólisis del óxido de flúor en presencia de nitrato

TABLA I

Nº 29 ; 25°C ; $[FNO_2]_i = 0$; $[NO_3F]_i = 21,8$; $[F_2O]_i = 201,2$; $v_o = 0,557 \frac{\text{Torr}}{\text{min}}$

Δt	Δp	Δp_o	$[FNO_2]$	$[NO_3F]$	$k \cdot 10^6$ min
60	3,8	3,4	0,4	21,4	3,11

Nº 37 ; 34°C ; $[FNO_2]_i = 5,7$; $[NO_3F]_i = 80,9$; $[F_2O]_i = 98,7$; $v_o = 0,0255 \frac{\text{Torr}}{\text{min}}$

Δt	Δp	Δp_o	$[FNO_2]$	$[NO_3F]$	$k \cdot 10^6$ min
67	2,1	1,71	6,09	80,51	6,5
53	1,8	1,35	6,93	79,67	18,5

$\bar{k} = 12,5 \cdot 10^{-6}$ min^{-1}

Nº 6 ; 44°C ; $[FNO_2]_i = 0$; $[NO_3F]_i = 11,3$; $[F_2O]_i = 202,4$; $v_o = 0,057 \frac{\text{Torr}}{\text{min}}$

Δt	Δp	Δp_o	$[FNO_2]$	$[NO_3F]$	$k \cdot 10^6$ min
36	2,5	2,05	0,45	10,85	55,8

N$_o$ 17 ; 44°C ; $[FNO_2]_i = 3,2$; $[NO_3F]_i = 40,1$; $[F_2O]_i = 107,8$; $v_o = 0,0274 \frac{\text{Torr}}{\text{min}}$

Δt	Δp	Δp_o	$[FNO_2]$	$[NO_3F]$	$k \cdot 10^6$ min
64	2,4	1,75	3,85	39,45	59,3

Nº 22 ; 44°C ; $[FNO_2]_i = 6,7$; $[NO_3F]_i = 39,8$; $[F_2O]_i = 199,8$; $v_o = 0,055 \frac{\text{Torr}}{\text{min}}$

Δt	Δp	Δp_o	$[FNO_2]$	$[NO_3F]$	$k \cdot 10^6$ min
60	3,9	3,3	7,3	39,2	42,3
63	4,2	3,5	8,6	37,9	66,6
64	4,1	3,5	9,9	36,6	57,3

$\bar{k} = 55,4 \cdot 10^{-6}$ min^{-1}

de flúor, le restamos la velocidad v_0 de fotólisis del óxido de flúor solo, obtenemos un valor que multiplicado por dos da la velocidad del consumo del nitrato de flúor.

En los ensayos realizados sin el agregado de fluoruro de nitrilo, se puede observar que la diferencia entre las velocidades iniciales v y v_0 es mayor a medida que aumenta la presión inicial de nitrato de flúor utilizada, decayendo fuertemente, dicha diferencia, durante el transcurso de la reacción. En ningún caso aquella diferencia superó al valor de v_0 en más de un 50 %. ,

En los ensayos en los cuales se agregó inicialmente fluoruro de nitrilo, se observó que la diferencia entre v y v_0 se hace menor a medida que aumenta la cantidad añadida.

En la tabla I se dan los resultados de algunos ensayos: Nr es el número del ensayo; [ ]i las presiones iniciales de los respectivos reactivos en Torr, y [ ] las presiones medias de los mismos en el intervalo Δt; v_0 es la velocidad media de aumento de presión

TABLA II

	N°	$[FNO_2]_i$	$[NO_3F]_i$	$[F_2O]_i$	$k \cdot 10^6$ min	$k \cdot 10^6$ min
$t = 25°C$;	29	—	21,8	201,2	3,11	
	31	5,6	36,0	201,9	2,32	2,71
$t = 34°C$;	1	—	10,9	201,5	10,2	
	2	—	20,7	201,3	10,4	
	36	2,9	40,5	99,8	10,4	
	37	5,7	80,9	98,7	12,4	
	38	4,3	61,8	99,5	10,8	10,8
$t = 44°C$;	3	—	20,6	221,5	57,6	
	4	—	42,6	202,7	57,7	
	6	—	11,3	202,4	55,8	
	7	—	11,4	221,8	64,0	
	8	—	41,8	200,0	50,0	$[O_2]_i$=43Torr
	14	6,4	43,9	210,5	46,8	
	15	3,1	40,5	101,9	64,8	
	16	6,3	81,0	101,1	47,6	
	17	3,2	40,1	107,8	59,3	
	20	2,8	77,2	199,0	63,6	
	22	6,7	39,8	199,8	55,4	
	30 (+)	4,3	41,6	198,2	45,6	
	34	6,3	40,1	197,7	51,6	
	39	4,2	60,2	100,9	45,0	54,6

en la fotólisis del F_2O solo; Δp es el aumento de presión observado en el intervalo Δt; $\Delta p_0 = v_0 \cdot \Delta t$; k es la constante calculada con la ecuación III.

En la tabla II están resumidos los ensayos realizados (se utiliza la misma nomenclatura que en la tabla I: (+) significa que la intensidad de la luz incidente se redujo a $0.35\ I_0$).

(En el cálculo de k no se han efectuado correcciones por el NO_3F descompuesto por reacción térmica, pues a 44° esta cantidad es despreciable comparada con los errores de lectura).

Discusión de los resultados

De acuerdo con las conclusiones de Sicre y Schumacher [1] para la descomposición térmica del NO_3F en presencia de flúor (entre 90 y 110° C) el mecanismo de la reacción, motivo de este trabajo, debería estar compuesto por las reacciones siguientes:

$$F_2O + h\nu \xrightarrow{I_a} F + FO \qquad 1)$$

$$FO + NO_3F \xrightarrow{k_2} FNO_2 + F + O_2 \qquad 2)$$

$$F + F + M \xrightarrow{k_3} F_2 + M \qquad 3)$$

Con lo cual la velocidad de aumento de presión observada: $v = \frac{\Delta p_{exp}}{\Delta t}$ debería duplicar la correspondiente velocidad v_0 de la fotólisis del F_2O solo, y, además ser independiente de la concentración del nitrato de flúor presente.

Como los hechos experimentales no confirmaron estas predicciones, debido al fuerte efecto inhibidor del fluoruro de nitrilo, se agregan a las reacciones anteriores las siguientes:

$$FO + FNO_2 \xrightarrow{k_4} F_2NO_3 \qquad 4)$$

$$FO + F_2NO_3 \xrightarrow{k_5} FNO_2 + F_2 + O_2 \qquad 5)$$

Es decir que el FNO_2 actuaría como un catalizador del proceso de recombinación de los radicales FO mediante la formación del hipotético intermediario F_2NO_3.

No se ha tenido en cuenta la reacción:

$$FO + FO \xrightarrow{k_6} F_2 + O_2 \qquad 6)$$

ya que la reacción en estudio muestra una gran sensibilidad a la presencia del fluoruro de nitrilo aún en pequeñas cantidades, lo cual nos induce a suponer que debe ser: $k_4 [FO] [FNO_2] >> k_6 [FO]^2$.

Con las reacciones 1), 2), 3), 4) y 5) se obtiene una ecuación de velocidad que nos permite calcular la relación de las constantes k_2/k_4.

Los valores obtenidos para esta relación muestran, además de una gran dispersión, una tendencia a aumentar en forma notoria cuando aumenta la concentración del fluoruro de nitrilo. Esto nos obliga necesariamente a introducir alguna modificación al mecanismo propuesto.

Con el objeto de disminuir la velocidad de la reacción 5), o, en otras palabras, atenuar el efecto inhibidor del fluoruro de nitrilo, al esquema anterior se le puede agregar otra etapa, cuyo efecto sea tal que, al aumentar la temperatura, provoque una disminución de la concentración estacionaria del intermediario F_2NO_3.

Para lograr esto, lo inmediato es suponer que ese intermediario puede desaparecer, además de la reacción 5), por una descomposición unimolecuar; más precisamente, por una etapa opuesta a la 4). En principio, podemos considerar que las mismas se encuentran en equilibrio.

El mecanismo en forma detallada queda así:

$$F_2O + h\nu \xrightarrow{I_a} F + FO \qquad 1)$$

$$FO + NO_3F \xrightarrow{k_2} FNO_2 + F + O_2 \qquad 2)$$

$$F + F + M \xrightarrow{k_3} F_2 + M \qquad 3)$$

$$FO + FNO_2 \underset{k'_4}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} F_2NO_3 \qquad 4, 4')$$

$$FO + F_2NO_3 \xrightarrow{k_5} FNO_2 + F_2 + O_2 \qquad 5)$$

Como hemos supuesto que las reacciones 4 y 4′ están en equilibrio podemos escribir para la concentración estacionaria del intermediario F_2NO_3:

$$[F_2NO_3] \simeq \frac{k_4}{k'_4} [FO] [FNO_2]$$

por lo cual:

$$[FO]^2 + \frac{k_2 k'_4 [NO_3F][FO]}{2 k_4 k_5 [FNO_2]} - \frac{k'_4 \quad I}{2 k_4 k_5 [FNO_2]} = 0 \qquad (I)$$

y como:

$$-\frac{d[NO_3F]}{dt} \equiv -v_{NO_3F} = k_2 [NO_3F][FO] \qquad (II)$$

el tratamiento se simplifica si se reemplaza la ecuación II en la I. Si tenemos en cuenta además que:

$$-v_{NO_3F} = 2(v - v_0) \text{ y } I_a = 2 v_0$$

resulta:

$$4(v - v_0)^2 = \frac{k_2^2 k'_4}{k_4 k_5} \frac{[NO_3F]^2}{[FNO_2]} (2 v_0 - v) \qquad (III)$$

Expresión que nos permite calcular el valor de la constante $\frac{k^2_2 k'_4}{k_4 k_5} \equiv k$ en función de los datos experimentales. $[NO_3F]$ y $[FNO_2]$ corresponden a las presiones medias de los respectivos reactivos en el intervalo considerado.

La forma de la ecuación pone en evidencia la gran sensibilidad de la constante k a los errores de lectura.

La eficiencia cuántica para la descomposición del NO_3F está dada por la expresión:

$$\Phi_{NO_3F} = \frac{-v_{NO_3F}}{I_a} = \frac{2(v - v_0)}{2 v_0} = \frac{v}{v_0} - 1$$

Los valores de k muestran una concordancia aceptable, sobre todo si se tiene en cuenta su gran sensibilidad a los errores de lectura. Los valores medios a las diferentes temperaturas son:

25° $\quad k = 2{,}71 \times 10^{-6}$ min^{-1}

34° $\quad k = 10{,}8 \times 10^{-6}$ min^{-1}

44° $\quad k = 54{,}6 \times 10^{-6}$ min^{-1}

El valor medio del coeficiente de temperatura es de 4,85, correspondiéndole una energía aparente de activación de 29.5 kcal/mol, la cual debe cumplir la siguiente relación:

$$29{,}5 \text{ kcal/mol} = E'_4 + 2 E_2 - E_4 - E_5$$

A fin de poder hacer una estimación de los valores de las energías de activación de las reacciones elementales es necesario dar ciertas condiciones sobre la base del mecanismo propuesto, a saber:

a) que k'_4 es por lo menos cien veces mayor que $k_5[FO]$, con lo cual la reacción 5 prácticamente no perturba el equilibrio;

b) que a 44° C la concentración del F_2NO_3 está comprendida entre 10^{-5} y 10^{-7} mol/lit.

c) que a 100°, $k_2[NO_3F]$ es por lo menos treinta veces mayor que $k_5[F_2NO_3]$ puesto que, a esta temperatura, no se observa el efecto inhibidor del fluoruro de nitrilo.

La estimación de la concentración estacionaria máxima del radical FO se obtiene de la velocidad de fotólisis del F_2O solo (0.120 torr/min) y de la constante de velocidad para la recombinación de los radicales FO, la cual supondremos igual a 10^9 lit/mol seg, y con ello resulta ser $[FO] = 10^{-8}$ mol/l. Este valor nos daría solamente la cota superior, pues cabe esperar una concentración estacionaria mucho menor debido a que las reacciones 2, 4 y 5 consumen radicales FO. Es así que en los cálculos se ha supuesto $[FO] = 10^{-10}$ mol/l.

Para la constante de descomposición unimolecular se ha supuesto un factor preexponencial: $A'_4 = 10^{14}$ seg^{-1}.

Los detalles del cálculo de los E y A respectivos se encuentran en otro trabajo (8).

En la tabla III están dados algunos de los valores calculados con: $[F_2NO_3] = 10^{-5}$, 10^{-6} y 10^{-7} $\frac{\text{mol}}{\text{litro}}$. Los factores preexponenciales A están expresado en litro/mol seg y las energías de activa-

TABLA III

$[F_2NO_3]$	A_2	A_4	A_5	E_2	E_4	E'_4	E_5	$A^2_2A'_4/A_4A_5$
10^{-5}...	$10^{8,5}$	10^8	10^9	5,5	0,3	20,6	1,8	10^{14} seg^{-1}
10^{-5}...	10^9	10^8	10^{10}	6,3	0,6	20,9	3,5	10^{14} seg^{-1}
10^{-6}...	$10^{8,5}$	10^8	10^9	5,5	0,3	19,2	0,4	10^{14} seg^{-1}
10^{-6}...	10^9	10^8	10^{10}	6,3	0,6	19,5	2,1	10^{14} seg^{-1}
10^{-7}...	10^9	10^8	10^{10}	6,3	0,6	18,1	0,7	10^{14} seg^{-1}

ción E en kcal. Se han considerado solamente aquellos conjuntos de valores para A y E que tienen significado físico, es decir, que se encuentran dentro del rango de valores esperados para los diferentes tipos de reacciones.

El valor determinado experimentalmente para $A_2{}^2A'_4/A_4A_5$ es 2×10^{14} seg^{-1} lo que nos proporciona una buena correlación con el valor arriba tabulado.

Como conclusión podemos afirmar que el mecanismo propuesto es satisfactorio, pues permite explicar los hechos observados, inclusive da la razón por la cual no se ha detectado, a temperaturas mayores que 100°, el efecto inhibidor del fluoruro de nitrilo en mecanismos ([1]) que postulan la participación del radical FO.

BIBLIOGRAFIA

1. Sicre, J. E. y Schumacher, H. J., Zeits. Physik. Chem. N. F., *32*, 355 (1962). Anales Asoc. Quím. Arg., *51*, 69 (1963).
2. Fox, W. B., MacKenzie, J. S., McKarthy, E. R., Holmes, J. R., Stahl, R. F. y Juurik, R., Inorg. Chem., *7*, 2064 (1968). Bougon, R., Chatelet, J., Desmoulin, J. P. y Plurien, P., C. R. Acad. Sci., Ser. C., *266*, 1760 (1968).
3. Fox, W. B., MacKenzie, J. S. y Vitek, R., Inorg. Nucl. Chem. Letters, *6*, 177 (1970).
4. Jubert, A. H., *Tesis doctoral.* Depto. Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (1969). Jubert, A. H., Sicre, J. E. y Schumacher, H. J., Zeits. Physik. Chem., N. F., *67*, 138 (1969).
5. Vasini, E. J., *Tesis doctoral.* Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1969).
6. Yost, D. M. y Beerbower, A., J. Am. Chem. Soc., *57*, 782 (1935).
7. Bruna, P. J., Jubert, A. H., Sicre, J. E. y Schumacher, H. J., Anales de la Soc. Cient. Arg. Tomo *CXC*, 39 (1970).
8. Bruna, P. J., *Tesis doctoral.* Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata (1971).

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DEL ACIDO CIANHIDRICO POR TITULACION ARGENTIMETRICA Y ALCALIMETRICA SIMULTANEAS

Por A. CHAROLA, R. JURIO y R. MANUELE [1]

RESUMEN

La constante del ácido cianhídrico se determina practicando titulaciones de soluciones de cianuro-cianhídrico con nitrato de plata e indicador yoduro. La acidez generada por la reacción de formación del complejo argentidicianuro se titula con hidróxido de sodio e indicador electrodo de vidrio. Las operaciones se hacen simultáneas para mantener la condición isohídrica durante el curso de la titulación. Se repiten los ensayos a pH diferentes. Las soluciones de cianuro-cianhídrico se alteran y se debe trabajar con soluciones recientemente preparadas. De la constante de actividades a 20°C y fuerza iónica 0,08 se obtuvo un pK = 9,38 ± 0,01.

SUMMARY

The equilibrium constant of the hydrogen cyanide acid is determined by titration of cyanide-hydrogen cyanide solutions with silver nitrate using potassium iodide as an end point indicator. The acidity produced by the dicyanoargentate complex formation is titrated with sodium hydroxide using a glass electrode. These operations are done simultaneously to maintain the isohydric condition throughout the titration. The experiments are repeated at different pH. The cyanide-hydrogen cyanide solutions age, therefore recently prepared ones must be used each time. The activity constant obtained at 20°C and ionic strength 0,08 yields a pK = 9,38 ± 0,01.

[1] Departamento Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

INTRODUCCION

En publicaciones anteriores se describieron las técnicas volumétricas para la determinación de los productos de solubilidad "operacional" del yoduro de plata ([1]) y del argentidicianuro de plata ([2]). En este informe describiremos la técnica volumétrica para la determinación de la constante de equilibrio del ácido cianhídrio.

La determinación consiste en la titulación argentimétrica del sistema cianuro-cianhídrico a diferentes pH y midiendo simultáneamente la acidez generada por medio de una titulación alcalimétrica. Este modo de operar no ha sido utilizado anteriormente y se trata de una volumetría doble argentimétrica-alcalimétrica. Por la argentimetría se define el valor de la concentración de cianuro total en la solución (cianuro como tal más el cianuro como cianhídrico) y por la alcalimetría el valor de cianhídrico existente al pH de la titulación.

El fin ulterior de este trabajo así como el de los otros dos anteriores, es fundamentar la determinación de la constante de estabilidad del complejo argentidicianuro. Esta determinación se lleva a cabo por una titulación acidimétrica del complejo argentidicianuro en presencia de yoduro y será informado en fecha próxima ([5]).

La serie de estos cuatro trabajos: Kps (IAg) ; Kps $(Ag(CN)_2Ag)$; Ka (CNH) y Ke $(Ag(CN)_2^-)$ están relacionados entre sí. Para la determinación del Kps del argentidicianuro de plata se necesita el valor del Kps del yoduro de plata, y para la determinación de la Ke del argentidicianuro, se necesitan los valores de las otras tres constantes. Estas determinaciones se llevan a cabo en condiciones prácticas muy semejantes de tal manera que el cálculo que se realiza en la determinación del Ke se basa en datos "operacionales" similares. Estos trabajos pueden servir de experiencias para un curso de Química Analítica Avanzada.

TECNICA

Obtención de la solución de ácido cianhídrico: Para obtener una solución pura de ácido cianhídrico, libre de carbónico y de otras impurezas, se practica una destilación de cianuro de potasio con ácido fosfórico. La técnica seguida es: 10 g de cianuro de potasio se disuelven en 100 ml de agua, se agregan 10 ml de ácido fosfórico

85 % (disueltos en 150 ml de agua) y la mezcla se pasa al balón del aparato destilador. Se emplean reactivos de calidad para análisis.

Se utiliza el aparato destilador que se muestra en la figura 1, construido totalmente en vidrio. Este aparato consta de: un balón, un colector de un litro, un refrigerante parcialmente relleno de perlas de vidrio y una ampolla de decantación. El tubo de comunicación entre el balón y el colector se aisla térmicamente envolviéndolo con un cordón de amianto.

Se calienta suavemente para iniciar la destilación. Se conoce el comienzo de la volatilización del ácido cianhídrico por el efecto de succión que se observa en el interior del refrigerante. En el colector se recoge el destilado y el agua que gotea desde la ampolla de decantación y que disuelve el ácido cianhídrico proveniente de la destilación.

La destilación se da por terminada cuando el volumen recogido es de 100 ml aproximadamente. Esto ocurre después de unos veinte minutos de destilación.

La solución de ácido cianhídrico resultante se valora con nitrato de plata y yoduro de potasio como indicador en medio alcalino (técnica de Liebig-Denigés). Las soluciones así obtenidas resultan con título aproximadamente 1 M.

Preparación de la solución de cianuro de sodio-ácido cianhídrico: A partir de la solución de ácido cianhídrico obtenida por destilación se prepara una solución 0,1 M. A medida que se efectúa la dilución se ajusta el pH a valores entre 9,60 y 9,80 con hidróxido de sodio 0,5 M libre de carbonatos. Finalmente se agregan gotas de nitrato de bario 0,05 M hasta obtener un concentración final de iones bario de 10^{-3} M. Se asegura de esta manera la ausencia de iones carbonato.

Procedimiento: En un vaso térmico de 250 ml, se colocaron 10,00 ml de solución de yoduro de potasio 0,1000 M, 20,00 ml de nitrato de potasio 0,25 M, 10,00 ml de la solución cianuro de sodio-cianhídrico preparada y se diluye con 40,00 ml de agua bidestilada.

Se ajusta la tapa y se colocan los electrodos (electrodo de vidrio y electrodo de calomel saturado). Se elige un pH entre 9,10 y 9,50 y se ajusta a ese valor con solución de ácido nítrico o ácido clorhídrico 0,0500 M, agregando dicho ácido desde una bureta (graduada al 0,02 ml).

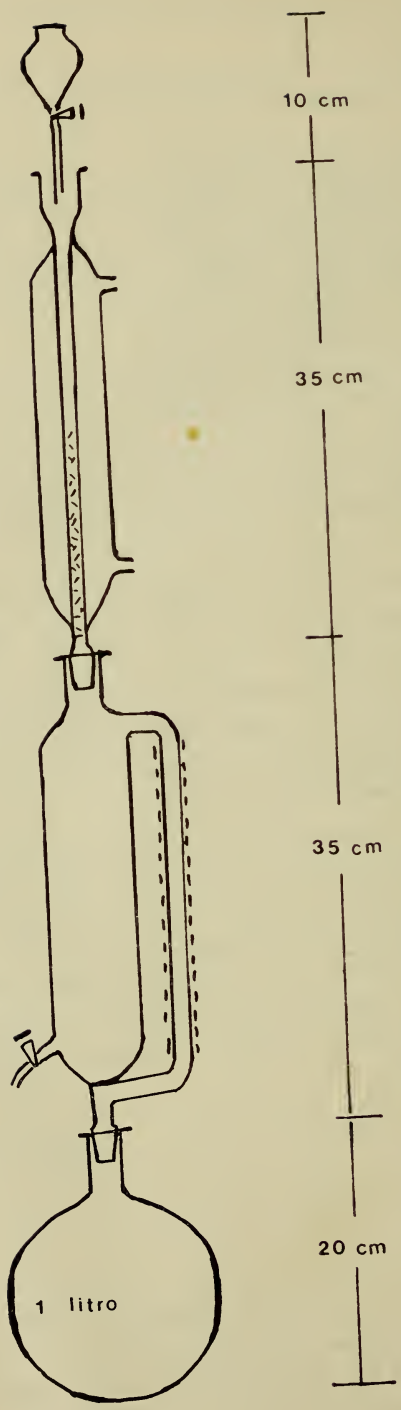


Fig. 1. — Aparato de destilación

Luego se procede a la titulación con solución de nitrato de plata 0,1000 M, hasta aparición de opalescencia, manteniendo durante toda la operación el pH al valor elegido de ensayo. Esto se obtiene por agregado simultáneo de hidróxido de sodio 0,0500 M (las medidas del hidróxido de sodio y del nitrato de plata se efectúan con buretas graduadas al 0,01 ml).

La temperatura se mantiene constante a 20° C durante toda la operación. Debido a que las soluciones de cianuro de sodio - ácido cianhídrico se alteran se trabaja siempre con soluciones preparadas en el día. Las medidas potenciométricas se realizaron con un potenciómetro indicador de pH Leeds & Northrup 7404.

DEFINICIONES Y CALCULOS

Las experiencias efectuadas se aplican a la determinación de la constante de equilibrio del ácido cianhídrico en términos de las actividades de los factores químicos intervinientes.

$$Ka = \frac{a_{CN^-} \cdot a_{H^+}}{a_{CNH}}$$

La titulación produce por alcalimetría directamente el número (n_1) de moles de ácido cianhídrico y por argentimetría la suma de moles de cianuro y cianhídrico (n_2), del equilibrio del sistema ácido-base en las condiciones iniciales de la titulación. La cantidad de cianuro es ($n_2 - n_1$).

La definición de la constante de equilibrio puede expresarse en términos de los resultados de las titulaciones:

$$Ka = \frac{(n_2 - n_1)}{n_1} f_{CN^-} \cdot 10^{-pH}$$

Se utiliza esta fórmula para el cálculo de Ka. El volumen de la solución está asociado a la cantidad de cianuro y cianhídrico por lo cual desaparecen en la fórmula de cálculo.

El coeficiente de actividad del cianuro se calcula mediante la ecuación de Debye-Hückel:

$$- \log f = \frac{A \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + a B \sqrt{\mu}}$$

en la cual μ es la fuerza iónica y los otros factores valen: A = 0,509; B = 0,328; $z = 1$ y $a = 3$ para cianuro. Para el cianhídrico se toma el coeficiente de actividad 1.

La fuerza iónica de la solución al empezar las titulaciones se forma con los siguientes iones: nitrato del nitrato de potasio y del ácido nítrico; potasio del nitrato y yoduro de potasio; cianuro y sodio del cianuro de sodio, formado este último por la neutralización parcial del ácido cianhídrico antes de la titulación. El volumen total se aproxima a la suma de los volúmenes de los reactivos y el agua reunidos. No se consideran las concentraciones de los iones protonio y oxhidrilo por ser despreciables.

La cantidad de ión sodio se calcula tomando en cuenta la cantidad de cianuro más cianhídrico obtenida por titulación y el valor del pH que tiene la solución cianuro de sodio - ácido cianhídrico. Luego se calcula la cantidad de cianuro con ayuda de la función de distribución cianuro - cianhídrico. Se estima que ese valor representa la cantidad de ión sodio. Otra alternativa sería calculando la concentración de ión sodio a partir de la composición de la solución de cianuro - cianhídrico preparada para los ensayos.

La cantidad de ión cianuro se obtiene por la diferencia entre el cianuro total valorado con la solución de nitrato de plata y el hidróxido de sodio consumido para el mantenimiento del pH inicial del ensayo.

La cantidad de los otros iones, que son los dominantes en la definición de la fuerza iónica, se deducen de los títulos de las soluciones que se emplean en la preparación de la solución del ensayo y sus correspondientes volúmenes.

La fuerza iónica correspondiente a los ensayos realizados a pH 9.10; 9.30 y 9.50 es de 0.0770, 0.0785 y 0.0810 respectivamente. El coeficiente de actividad del ión cianuro obtenido para esos tres ensayos es de 0.774, 0.773 y 0.770. Esta diferencia es insignificante para la definición de la constante del ácido cianhídrico.

RESULTADOS

Las medidas y cálculos efectuados sobre una serie de titulaciones a tres pH diferentes (9.10, 9.30 y 9.50) se encuentran reunidos en las siguientes tablas. En la tabla I se encuentra el detalle de la composición de la solución titulada. En la tabla II se muestran los

resultados de las titulaciones. En la tabla III se encuentra una planilla de los valores del cálculo de la constante de equilibrio del ácido cianhídrico.

TABLA I

Composición de la solución

Solución	Volumen (ml)	Concentración (M)
CNNa-CNH	10,00	
IK	10,00	0,1000
NO_3K	20,00	0,250
H_2O	40,00	

TABLA II

Datos de las Titulaciones

Ensayo	pH orig.	pH ens.	Vol (ml) NO_3H 0,0528 M	Vol (ml) NaOH 0,0440 M	Vol. (ml) NO_3Ag 0,0998 M
1	9,72	9,10	6,50	12,42	4,60
2	9,72	9,30	4,30	10,06	4,60
3	9,73	9,50	2,20	7,68	4,60

TABLA III

Cálculos de la constante de equilibrio

Ensayo	pH ens.	$a_{H^+} \cdot 10^{10}$	$(n_2 - n_1)$	n_1	f_{CN^-}	$Ka \cdot 10^{10}$	pK
1	9,10	7,994	0,3716	0,5464	0,774	4,18	9,379
2	9,30	5,012	0,4754	0,4426	0,773	4,16	9,381
3	9,55	3,163	0,5801	0,3379	0,770	4,18	9,379

Los resultados obtenidos demuestran el carácter constante de la relación de actividades cianuro cianhídrico y pH. Los valores de la constante de equilibrio calculada por este método son comparables con los valores registrados:

— titulación potenciométrica con electrodo de vidrio de una solución de cianuro de potascio a fuerza iónica 0,1 a 20° C; $pK = 9{,}14$ ([3])

— titulación potenciométrica con electrodo de vidrio de una solución de cianuro de sodio y corrigiendo a fuerza iónica nula a 20° C; $pK = 9{,}36$ ([4]).

La experiencia descripta es un ejemplo de la posibilidad de determinación de las constantes de los ácidos con propiedades de ligando para iones metálicos. Para que sea viable el procedimiento se debe trabajar en una zona de pH no muy alejada del pK del ácido ligando. En esas condiciones la medida de los términos del par conjugado ácido-base tendrá precisión aceptable. Además la reacción de formación del complejo con el ión metálico deberá ser analíticamente completa al pH de la condición anterior.

BIBLIOGRAFIA

1. Jurío, R., Ungerer, B., Manuele, R., Journal Chem. Ed., 48, *122*, (1971).
2. Ungerer, B., Jurío, R., Manuele, R., Journal Chem. Ed. (en prensa).
3. Anderegg, G., Helv. Chim. Acta, 40, *1022*, (1957).
4. Izatt, R., Christensen, J., Pack, R., Bench, R., Inorganic Chemistry, Vol. 1, Nº 4. *828*, (1962).
5. Manuele, R., Charola, A., Jurío, R., *Determinación de la constante de estabilidad del argentidicianuro por titulación potenciométrica acidimétrica.* XIII Sesiones Químicas Argentinas. San Luis, noviembre 1970.

ESTUDIOS ECOLOGICOS DE LA REGION ESTUARIAL DE MAR CHIQUITA (BUENOS AIRES, ARGENTINA)

II. RELACIONES TROFICAS INTERESPECIFICAS *

Por SANTIAGO R. OLIVIER, ANAMARIA ESCOFET, PABLO PENCHASZADEH y JOSE M. ORENSANZ

(Instituto de Biología Marina, Mar del Plata)

RESUMEN

El estudio del régimen alimentario de los principales integrantes de las comunidades bentónicas de la albufera Mar Chiquita permitió conocer la trama trófica fundamental de ese ecosistema.

Los recursos alimentarios pueden agruparse en siete categorías: detritos; fitoplanctou y fitobentos; zooplancton; zoobentos; necton; insectos terrestres; y bacterias.

Se identificaron cadenas alimentarias bentónico-demersales y otras supralitorales, unidos ambos grupos por organismos coligantes entre los que se destacan ciertas aves acuáticas y palustres. Las cadenas tróficas del medio-litoral e infralitoral dependen del detríto orgánico depositado y en suspensión mientras que las del supralitoral de la vegetación de fanerógamas. El eslabón fundamental de las cadenas bentónico-demersales es el poliqueto *Laeonereis pandoensis*.

SUMMARY

The components of the communities described on Part I were studied related to their diet in order to establish the main trophic relationships.

The lagoon feeding resources were divided in seven groups: (*a*) detritus; (*b*) phytoplankton and phytobenthos: (*c*) zooplankton; (*d*) zoobenthos; (*e*) nekton; (*f*) terrestial insects; (*g*) bacteria.

Benthonic-demersal and Supralittoral chains were inentified, linked by birds who feed on both systems. Middlittoral and Infralittoral chains depens on organic detritus, supralittoral chains lay on the fanerogams vegetation. The main link in the benthonic-demersal chains is the Polychaeta *Laeonereis pandoensis*.

* Trabajo presentado al IV Congreso Latinoamericano de Zoología, Caracas, Venezuela, 1968.

I. INTRODUCCION

Las regiones costeras marinas en general, y los estuarios y albuferas en particular, constituyen ecosistemas poblados por organismos cuya existencia no es posible en los mares abiertos ni en las zonas vecinas, dulceacuícolas y terrestres. Son ellos, sin embargo, ecosistemas abiertos en los que existe un marcado intercambio con las regiones aledañas, ya que reciben una gran influencia del mar, de las aguas dulces que desembocan en ellos y de las riberas circundantes. Las comunidades que los pueblan se ven afectadas por el ingreso de organismos migratorios y por la incorporación o pérdida de sustancias nutritivas debido a la dinámica de los factores ambientales.

En la primera etapa de este mismo trabajo tratamos especialmente de las comunidades bentónicas de la albufera Mar Chiquita, su composición y distribución areal dentro del ambiente. Paralelamente, decidimos estudiar las relaciones alimentarias de esos organismos y su importancia trófica, en razón de que la albufera ofrece refugio temporario o semi-permanente a numerosos peces procedentes del mar vecino y a aves palustres ligadas a las aguas continentales o a las orillas del mar. De esta forma se ha tratado de complementar la descripción de las comunidades bentónicas con la dinámica trófica del ecosistema y la trascendencia relativa de cada biocenosis dentro del complejo ecológico.

La presencia de organismos marinos en la albufera ha sido motivo para que se pensara en alguna oportunidad en tranformar el ambiente en un centro de cría y reproducción de ciertos peces y mariscos. Sin embargo, encarar una tarea de este tipo exige conocer de antemano las necesidades alimentarias de los organismos a criar, y lo que resulta igualmente importante, la disponibilidad de alimentos. Un análisis de la albufera señala inmediatamente, como carácter saliente, la pobreza del fito y zooplancton que llega a ser muy escaso en ciertas estaciones. Por el contrario, la fauna bentónica, y más especialmente los detritos orgánicos autóctonos y alóctonos, representan una fuente importante de alimentación, cuya real significación se trató de indagar al encarar el presente estudio.

Han sido por lo tanto objetivos fundamentales de la presente etapa del trabajo: *a*) determinar el régimen alimentario de las principales especies de invertebrados y vertebrados que pueblan la

albufera y sus costas; *b*) deducir las relaciones tróficas interespecíficas que hacen al equilibrio del ecosistema estudiado.

En todos los casos, y con el objeto de simplificar la identificación del contenido estomacal de las distintas especies, se trabajó con material fresco y observaciones de campaña.

II. DISPONIBILIDADES ALIMENTARIAS

A) Detritos

El detrito orgánico de la albufera Mar Chiquita depende principalmente de la vegetación halófila de las márgenes, del aporte de arroyos y canales, de los restos del bentos, y en menor grado, del plancton y del necton, de los insectos y de las aves migratorias.

Este material se halla en diversos estados de descomposición bacteriana de acuerdo con su origen, completando su desintegración en la cuenca de la albufera por acción de una intensa actividad bacteriana.

De acuerdo con su origen los detritos pueden ser clasificados de la siguiente forma:

1. Detrito autóctono.
   - 1.1. Fitoplacton y fitobentos.
   - 1.2. Zooplancton y zoobentos.
   - 1.3. Necton.
   - 1.4. Bacterias.
2. Detrito alóctono.
   - 2.1. Fanerógamas halófilas marginales.
   - 2.2. Fitoplancton y zooplancton dulceacuícola y marino.
   - 2.3. Aportes fluviales de distinto origen.
   - 2.4. Material eólico.

Todos estos materiales juegan un papel muy importante en el ciclo trófico de la albufera Mar Chiquita. El 42,08 % de las especies estudiadas son detritívoras, de las cuales el 44,4 % lo son en forma exclusiva. La mayoría de las especies detritívoras ingieren material depositado y sólo dos especies (*Mercierella enigmatica* y *Brachydontes* cfr. *rodriguezi*) filtran detritos en suspensión.

Por fin es posible diferenciar aquellos detritívoros que de alguna manera seleccionan sus alimentos obteniéndolos de la capa superficial, de aquellos que ingieren indiscriminadamente en el espesor de la capa fangosa.

B) Fitoplancton y fitobentos

El fitoplancton de la albufera Mar Chiquita es en general pobre e incluye especies dulceacuícolas y marinas; su abundancia relativa depende así de las condiciones hidrológicas del ambiente.

Frenguelli (1935) cita más de cincuenta especies de Diatomeas, dentro de las cuales se destacan por su abundancia *Actinocyclus vulgaris, Melosira granulata, Navicula peregrina, Nitzschia paradoxa.* En colecciones planctónicas efectuadas en el verano de 1964 hemos hallado los siguientes géneros: *Coscinodiscus, Navicula, Rhizosolenia, Chaetoceros* y algunas clorofíceas filamentosas.

El contenido estomacal de los organismos examinados, muy raramente reveló la presencia de fitoplanctontes. Sin embargo, es posible que ciertos organismos filtradores como *Brachydontes* cfr. *rodriguezi, Mercierella enigmatica,* y en menor grado *Tagelus gibbus,* incluyan en su dieta Diatomeas y otras algas microscópicas. Es obvio, por otra parte, que el zooplancton autóctono y alóctono se alimente en cierto grado de fitoplancton; la relativa pobreza de este último permite suponer que el zooplancton recurre a otras fuentes alimentarias tales como bacterias, detrito orgánico en suspensión y materia orgánica disuelta.

En cuanto al fitobentos se halla representado por un fino bioderma que tapiza el substrato y que está formado principalmente por algas Cianofíceas y Diatomeas. Hasta donde fue posible observar, el fitobentos ingresa al régimen alimentario de especies detritívoras como material acompañante de los detritos orgánicos. Frenguelli *(op. cit.)* cita a *Cyclotella meneghiniana, Navicula peregrina, Nitzschia circunsuta* y *N. paradoxa* como las Diatomeas bentónicas más conspicuas de Mar Chiquita.

Es llamativa la ausencia total de algas superiores y Fanerógamas acuáticas que representa un recurso alimentario importante en biotopos similares de otras latitudes.

C) Zooplancton

Se halla integrado por organismos marinos, dulceacuícolas y estuariales. Entre los primeros, que resultan ser los más abundantes en el área de nuestros estudios, hemos hallado al Quetognato *Sagitta friderici*, al Copépodo *Paracalanus parvus*, medusas de los g. *Bouguenvillia, Stomotoca, Sarsia, Clytia, Liriope*, los Dinoflagelados *Ceratium tripos* y *C. fusus*. El plancton proveniente de los arroyos incluye al Cladócero *Moina micrura*, los Rotíferos *Notholca striata* y *Asplachna* sp., y varios Heliozoarios. En cuanto al plancton originado en la propia albufera se destacan por su abundancia las larvas de Crustáceos Decápodos, larvas nectoquetas de Poliquetos, larvas cipris de Ostrácodos, larvas nauplii de Cirripedios y larvas de Pelecípodos.

Mayores detalles sobre la composición del zooplancton de Mar Chiquita y sus variaciones estacionales serán aportados por los trabajos actualmente en curso del Dr. Fernando Ramírez, del Instituto de Biología Marina de Mar del Plata.

A pesar de ser el zooplancton relativamente más abundante que el fitoplancton no integra en forma significativa la dieta alimentaria de las especies estudiadas. Es así, como por ejemplo el pejerrey, que en otros ambientes se comporta como planctívoro, en la albufera Mar Chiquita presenta un espectro trófico eminentemente bentónico.

D) Zoobentos

Especial atención hemos prestado a la macrofauna bentónica; del meiobentos sólo se identificaron Ostrácodos *Cytheidae* que ingresan al régimen alimentario tanto de las especies detritívoras que los comen accidentalmente como de algunas aves que se alimentan en las regiones de aguas bajas.

La epifauna se halla representada fundamentalmente por el cangrejo *Cyrtograpsus angulatus*, el Poliqueto *Mercierella enigmatica* y el Pelecípodo *Brachydontes* cfr. *rodriguezi*. A la infauna pertenecen la mayor parte de los Poliquetos (*Laeonereis pandoensis, Boccardia hamata, Heteromastus similis, Neanthes succinea, Nephtys fluviatilis*), el Nemertino *Gorgonorhinchus* sp. los cangrejos *Chasmagnathus granulata* y *Uca uruguayensis*. El Pelecípodo *Tagelus gibbus* y el Gasterópodo *Littoridina australis*. Algunos

Poliquetos *(B. hamata, N. fluviatilis* y *N. succinea)* se comportan como epifauna en la comunidad de *Mercierella enigmatica.*

El zoobentos resulta de esta manera ser, juntamente con el detrito, el recurso alimentario básico en que se asientan las cadenas alimentarias de la albufera Mar Chiquita. El 33,33 % de las especies estudiadas se alimentan de algunas de las especies antes citadas, de las cuales *L. pandoensis* es el eslabón fundamental.

E. Necton

Al igual que el plancton, el necton proviene por un lado del mar y por el otro de las aguas continentales. La mayor parte de las especies realizan migraciones tróficas a la albufera o bien encuentran en ella refugio a temperaturas superiores al mar aledaño. Aparentemente, los peces adultos no se hallan incluidos en la dieta alimentaria de otros peces depredatores; solamente los estadios juveniles de la corvina han sido identificados en el contenido estomacal de algunas aves. Escamas y otros restos de peces son sin embargo frecuentemente incorporados al régimen alimentario de otros peces y aves como detritos. A diferencia de lo que suele ocurrir en otros ambientes similares, los peces no son objeto de depredación por parte de los carnívoros, que son fundamentalmente carcinófagos.

F) Insectos terrestres

En los pastizales vecinos a la albufera vive una abundante fauna entomológica entre la que se reconoció como más abundantes a Coleópteros, Dípteros e Himenópteros. La mayoría de ellos ingresan vivos al régimen alimentario de las aves y muertos al de algunos peces, excepción de algunos que accidentalmente ingresan al supraneuston.

G) Aves

Las aves son muy importantes en la economía de la albufera Mar Chiquita. La cantidad de ellas es apreciable, siendo sobre todo frecuentes las gaviotas, gaviotines, petreles, rayadores, chorlitos, macaes, biguaes y flamencos.

El tiempo disponible no permitió hacer un estudio de la distribución, movimientos estacionales y hábitos de cría; sin embargo

se realizaron estudios sobre sus hábitos alimentarios, observándose que la mayoría de ellas poseen un amplio espectro trófico dentro del ámbito de la albufera. Si bien las aves no ingresan al régimen alimentario de ninguna especie estuarial, contribuyen en forma importante a la acumulación de detrito orgánico con sus deyecciones.

H) Bacterias

Aunque no hemos realizado estudios especiales sobre la bacteriología de la albufera, es bien conocido que estos organismos juegan un papel importantísimo en la degradación final de los detritos orgánicos. Según Darnell (1961) la mayoría de las bacterias de ambientes estuariales son heterotróficas, y deben ser ingeridas en enormes cantidades, junto con el detrito, por aquellas especies que basan su régimen alimentario en éste.

III. REGIMEN ALIMENTARIO DE LAS PRINCIPALES ESPECIES

Entre los organismos de la albufera Mar Chiquita pueden distinguirse las siguientes categorías alimentarias:

1. *Detritívoros.* Son los animales que basan su alimentación en los detritos orgánicos en suspensión o depositado (animal y vegetal). Junto con el detrito incorporan partículas inorgánicas que pueden eventualmente ser asimiladas, y organismos vivos del herpon, pelon y plancton.

1. *a. Detritívoros filtradores.* Incluye a los organismos con sistemas de cilias o tentáculos que obtienen su alimento del detrito en suspensión.

1. *b. Detritívoros no filtradores.* Son los organismos que ingieren los detritos depositados, ya sea coleccionándolos o bien incorporándolos conjuntamente con el fango (iliófagos).

2. *Herbívoros.* Son los organismos que tienen su fuente de sustento en las halófitas del supralitoral.

3. *Carnívoros.* Esta categoría incluye a los depredatores, entre los cuales se diferencian:

3. *a. Anelidófagos.* Principalmente sobre *Laeonereis pandoensis*

3. *b. Carcinófagos.* Se alimentan sobre todo de cangrejos.

TABLA 1

Régimen alimentario de las principales especies que pueblan la albufera Mar Chiquita

Especies	Detritos		Fitopl. Fitoben.	Zoopl.	Zooben.	Necton	Insectos terrestres	Espectro trófico
	Orgán.	Inorgán.						
Poliquetos								
Laeonereis pandoensis	MA	MA	—	—	—	—	—	Detritívoro
Heteromathus similis	A	MA	—	—	—	—	—	Detritívoro
Nephtys fluviatilis	E	A	—	—	—	-	—	Detritívoro
Neanthes succinea	A	A	—	—	A	—	—	Anelidófago-detritívoro
Mercierella enigmatica	A	—	F	—	—	—	—	Detritívoro filtrador
Decápodos								
Chasmagnathus granulata	A	A	F	—	E	—	—	Omnívoro
Cyrtograpsus angulatus	E	E	—	—	MA	—	—	Anelidófago-detritívoro
Uca uruguayensis	—	—	—	—	—	—	—	Sin datos
Moluscos								
Tagelus gibbus	A	A	—	—	—	—	—	Detritívoro

Brachydontes cfr. *rodriguezi*	A	—	A	—	—	—	—	Detritívoro filtrador (plancto-fago)
Littoridina australis	—	—	—	—	—	—	—	Sin datos
Peces								
Micropogon opercularis (juv.)	—	—	—	—	MA	—	—	Carnívoro (anelidófago)
Austromenidia argentinensis	—	—	—	—	MA	—	E	Carnívoro (anelidóf.-carcinóf.)
Jenynsia lineata	—	—	—	—	MA	—	—	Carnívoro (anelidófago)
Austrogobius parri	—	—	—	—	MA	—	—	Carnívoro (anelidófago)
Mugil brasiliensis	MA	MA	—	—	—	—	—	Iliófago
Aves								
Aechnophorus major	—	E	—	—	—	A	E	Carnívoro (ictiófago-entomóf.)
Himantopus himantopus	—	E	—	—	A	—	A	Carnívoro (carcin.-entomóf.)
Larus ridibundus maculipennis	E	—	—	—	A	—	E	Carnívoro (carcin.-entomóf.)
Larus belcheri	—	—	—	—	F	—	E	Carnívoro (carcin.-entomóf.)
Rynchops nigra	—	—	—	—	A	F	—	Carnívoro (malacóf.-ictiófago)
Capella sp.	—	A	—	—	A	—	R	Carnívoro (carcin.-entomóf.)
Sterna trudeaui	—	—	—	—	—	A	—	Carnívoro (ictiófago)
Mamíferos								
Akodon azarae	—	—	—	—	—	—	A	Carnívoro (entomófago)-herbívoro. Es consumidor de vegetales

Indice de abundancia relativa : R = raro ; E = escaso ; F = frecuente ; A = abundante ; MA = muy abundante.

3. *c*. *Malacófagos.* Su fuente de sustento fundamental es *Tagelus gibbus.*

3. *d*. *Ictiófagos.* Se alimentan principalmente de juveniles de corvina.

3. *e*. *Entomófagos.* Tienen su fuente de sustento en insectos propios del supralitoral, especialmente Coleópteros (Escarabeidos y Tenebriónidos).

4. *Omnívoros.* Son los organismos que poseen un amplio espectro trófico, incluyendo en su alimentación materiales provenientes de más de dos fuentes.

Poliquetos

Laeonereis pandoensis: detritívoro. Se analizó el contenido estomacal de 80 individuos. El 100 % reveló la presencia de detritos, arena y fango en su tubo digestivo.

Heteromastus similis: detritívoro. Fue examinado el tubo digestivo de 75 ejemplares. El 100 % presentaba arena y fango con restos orgánicos.

Nephtys fluviatilis: detritívoro. El 100 % de los ejemplares examinados (70) presentaban arena en su contenido estomacal.

Neanthes succinea: anelidófago-detritívoro. Se analizó el contenido estomacal de 75 individuos. El 100 % presentaba restos de *Laeonereis pandoensis,* detritos, arena y fango; el 22 % restos de Ostrácodos.

Mercierella enigmatica: planctófago-detritívoro. Los 50 ejemplares cuyo contenido estomacal fue analizado presentaban restos de fitoplanctotes y detritos orgánicos.

Decapodos

Chasmagnathus granulata: omnívoro. Fue analizado el contenido estomacal de 115 ejemplares, en los que resultaron abundantes los detritos vegetales, arena y fango; frecuentemente hallamos Cianofíceas, Diatomeas y algas filamentosas; mientras que fueron escasas las presencias de Foraminíferos y de *Laeonereis pandoensis.*

Cyrtograpsus angulatus: anelidófago-detritívoro. Fueron examinados 100 ejemplares. El 100 % contenía en su tubo digestivo restos de *Laeonereis pandoensis,* detritos y arena.

Uca uruguayensis: debido a la disminución de la población, tal como fue señalado en la parte I de este trabajo, no se dispuso del material necesario para determinar su régimen alimentario.

Moluscos

Tagelus gibbus: detritívoro. Fueron analizados los contenidos estomacales de 70 ejemplares. Se registró un 100 % de presencia de detritos orgánicos y arena. Su régimen alimentario basado en materia orgánica depositada coincide con las observaciones de Yonge (1952) para *T. californianus,* aunque Ross Pohlo (1966) señala a esta especie como filtradora de materia orgánica en suspensión.

Brachydontes cfr. *rodriguezi:* planctófago-detritívoro filtrador. Los 50 ejemplares analizados, procedentes de la comunidad de *Mercierella enigmatica,* presentaban en su tubo digestivo restos de fitoplanctontes y detritos orgánicos.

Peces

Micropogon opercularis (juveniles): carnívoro (anelidófago). Se analizó el contenido estomacal de 65 ejemplares; en su totalidad se hallaba formado por restos de *Laeonereis pandoensis.*

Austromenidia argentinensis: carnívoro (anelidófago-carcinófago). Fueron analizados 25 ejemplares cuyo contenido estomacal constaba de muy abundantes restos de *L. pandoensis* y escasos de *Cyrtograpsus angulatus* en el 100 % de los casos. Ocasionalmente hallamos restos de insectos Tenebriónidos y Escarabeidos.

Jenynsia lineata: carnívoro (anelidófago). El conjunto estomacal de 45 ejemplares reveló la presencia exclusiva de *Laeonereis pandoensis.*

Austrogobius parri: carnívoro (anelidófago). Los 10 ejemplares examinados contenían restos de *L. pandoensis* y coronas tentaculares de *Mercierella enigmatica.*

Mugil brasiliensis: iliófago. El contenido estomacal de los 25 ejemplares examinados estaba formado exclusivamente por fango.

Aves

Aechnophorus major (macá grande): carnívoro (ictiófago-entomófago). Fue analizado el contenido estomacal de 10 ejemplares que resultó estar formado por abundantes restos de corvina juvenil *(Micropogon opercularis)* y escasos restos de coleópteros, arena y conchilla.

Himantopus himantopus (tero real): carnívoro (carcinófago-entomófago). El contenido estomacal de los 8 ejemplares analizados estaba formado por abundantes restos de *Cyrtograpsus angulatus*, de Tenebriónidos y de Escarabeidos, y escasos de arena y conchilla.

Larus ridibundus maculipennis (gaviota capucho café): carnívoro (carcinófago-entomófago). El contenido estomacal de la totalidad de los ejemplares examinados (10) estaba compuesto por restos de *Cyrtograpsus angulatus*, Tenebriónidos, Escarabeidos y vegetales.

Larus belcheri (gaviota de Simeón): carnívoro (carcinófago-entomófago). El contenido estomacal de los 8 ejemplares estudiados presentaba frecuentes restos de cangrejos *(Chasmagnathus granulata)* y escasos de Coleópteros.

Rynchops nigra (rayador): carnívoro (ictiófago-malacófago). En los 9 ejemplares cuyo contenido estomacal fue examinado se identificaron escamas de corvinas y pejerreyes, y restos de musculatura de peces y moluscos. Además se observó la forma en que estas aves atacan y consumen a las *Tagelus gibbus* en sus propios habitáculos.

Capella sp. (becasina): carnívoro (carcinófago-entomófago). En los 5 ejemplares examinados se registró la presencia de abundantes restos de Ostrácodos, *Cytheridae* y arena, además de algunos restos de insectos.

Sterna trudeaui (gaviotín común): carnívoro (ictiófago). Los 7 ejemplares cuyo contenido estomacal fue examinado presentaban restos de corvinas juveniles (*Micropogon opercularis*).

Mamíferos

Akodon azarae (ratón de campo): herbívoro-entomófago. La dieta alimentaria de los 10 ejemplares examinados se hallaba constituida por restos de Coleópteros y restos vegetales.

De acuerdo con los datos más arriba sintetizados, se destaca el hecho de que un gran número de las especies presentes (38.88 %) se alimentan de la materia orgánica depositada a la cual debe

agregarse el bioderma vegetal; el 33,33 % son carnívoros primarios que se alimentan casi exclusivamente de *Laeonereis pandoensis*, mientras que el 1,11 % son carnívoros secundarios que se alimentan de peces y cangrejos.

IV. CADENAS ALIMENTARIAS

En la albufera Mar Chiquita pueden diferenciarse dos grupos de cadenas tróficas. Son ellas: las cadenas alimentarias acuáticas y las cadenas alimentarias supralitorales, entre las que se hallan organismos coligantes.

La poca profundidad de la albufera y el hecho que, dada la pobreza del plancton, los consumidores primarios son principalmente detritívoros, determina que todos los organismos del necton se comporten como demersales, incluyendo aquellas especies que, como el pejerrey, son pelágicas en el sistema nerítico. Esto explica la existencia de una cadena trófica bentónica-demersal en la cual se integran la gran mayoría de las especies halladas. En cierta medida esta circunsancia parecería ser el motivo determinante de la existencia de tan sólo dos especies comedoras de partículas en suspensión detritos-fitoplancton-zooplancton): *Brachydontes* cfr. *rodriguezi* y *Mercierella enigmatica*. El resto de los animales se halla íntimamente ligado al bentos por sus relaciones alimentarias.

Por otra parte, el desarrollo de una amplia zona anegadiza permite la existencia de una importante comunidad de plantas halófilas con suficiente estabilidad como para que se establezcan organismos de origen terrestre que se ligan entre sí por relaciones tróficas definidas.

1. *Cadena trófica bentónica-demersal.* Se trata de una cadena en la cual se destaca el hecho de que la gran mayoría de los consumidores primarios (N_2) son detritívoros (de partículas sedimentadas), lo que determina la estrecha unión existente entre los organismos demersales y el bentos.

Entre los consumidores primarios se cuentan varios Poliquetos *(Laeonereis pandoensis, Heteromasthus similis, Nephtys fluviatilis* y *Mercierella enigmatica)* exclusivas de N_2, y *Neanthes succinea* que integra el nivel trófico de los consumidores primarios y el de los secundarios o carnívoros primarios; los Pelecípodos *Tagelus gibbus* y *Brachydontes* cfr. *rodriguezi*; el cangrejo *Chasmagnathus*

granulata y la lisa *Mugil brasiliensis*, se incluyen en este nivel trófico.

Laeonereis pandoensis representa el eslabón fundamental de N_2 dado que integra la dieta alimentaria, a veces con exclusividad, de la mayoría de los carnívoros primarios.

Los consumidores secundarios o carnívoros primarios (N_3) se hallan representados principalmente por Peces, entre los que se destacan el pejerrey *(Austromenidia argentinensis)*, la corvina juvenil *(Micropogon opercularis)* y las madrecitas del agua *(Jenynsia lineata)* que se alimentan fundamentalmente de *Laeonereis pandoensis*, y *Austrogobius parri* que consume también *Mercierella enigmatica*. El cangrejo *Cyrtograpsus angulatus* y el Poliqueto *Neanthes succinea* también encuentran en *L. pandoensis* la base de su alimentación.

El nivel trófico N_4 está integrado principalmente por Peces, entre los que se destacan por su importancia el pejerrey y la corvina adulta que se alimentan frecuentemente de *Cyrtograpsus angulatus*.

2. *Cadena trófica supralitoral.* La comunidad de *Spartina densiflora* permite el desarrollo de cadenas tróficas supralitorales que se conectan directamente con la albufera. Aunque no hemos estudiado detenidamente las relaciones tróficas entre sus componentes, se puede inferir que la vegetación superior es su base fundamental. Una abundante fauna entomológica encuentra abrigo en el espartillar, el que además provee alimento a los insectos fitófagos. Por otra parte los roedores (principalmente *Akodon azarae)* se alimentan de insectos Coleópteros (Tenebriónidos y Escarabeidos) y de vegetales.

Relación entre las cadenas tróficas bentónico - demersales y las supralitorales

Entre las cadenas alimentarias bentónico-demersales que se desarrollan en los Pisos Medio e Infralitoral de la albufera, y las cadenas alimentarias del Piso Supralitoral, se establece una relación muy importante a través de aves acuáticas y palustres que actúan como organismos coligantes. Estas aves se alimentan por un lado de insectos propios del Supralitoral y por el otro de Peces y Crustáceos. Tal es el caso de la gaviota capucho café *(Larus ridibundus maculipennis)* y del tero real *(Himantopus himantopus)* que incluyen en su dieta, principalmente, *Cyrtograpsus angulatus*, Escarabeidos y

Tenebriónidos; del gaviotín común *(Sterna trudeauei)*, del macá grande *(Aechnophorus major)* y del rayador *(Rynchops nigra)* que se alimentan de corvinas juveniles e insectos. Este último se alimenta también de navajas. Por fin hemos hallado que la gaviota de Simeón *(Larus belcheri)* y la becasina *(Capella* sp.) se alimentan respectivamente de *Chasmagnathus granulata* y de Ostrácodos *Cytheridae;* tanto la vegetación superior como los insectos y las aves aportan una apreciable cantidad de materia orgánica y detritos a la cuenca de la albufera.

CONCLUSIONES

Los recursos alimentarios básicos de la albufera Mar Chiquita están constituidos por la acumulación de detritos orgánicos alóctonos. Una vez en la albufera esos detritos se descomponen por acción bacteriana y son ingeridos por invertebrados y peces. El 42,08 % de las especies estudiadas son detritívoros de las cuales el 44,4 % lo son en forma exclusiva. Entre ellas se destacan por su importancia *Laeonereis pandoensis, Tagelus gibbus* y *Mugil brasiliensis.*

Nuestras observaciones coinciden con la opinión de Darnell (1961) en el sentido de que en los ambientes estuariales los detritos de origen vegetal suelen ser el material alimentario primario más importante. Según este mismo autor las bacterias constituyen un eslabón intermedio (o serie de eslabones) entre la producción primaria y la nutrición animal. Es decir, que las bacterias heterotróficas pueden ser consideradas como las principales "consumidoras primarias" en las comunidades estuariales. Siguiendo estrictamente este concepto, los organismos que se han dado como integrantes de los niveles tróficos superiores cambiarían consecuentemente su ubicación en la trama trófica. Sin embargo, hasta que no se realicen estudios detallados sobre las relaciones detrito-bacterias-otros consumidores, es conveniente seguir considerarndo al conjunto "detrito-bacterias-microbentos" como N_1.

La poca profundidad de la albufera Mar Chiquita hace que los organismos pelágicos se comporten como demersales, generándose una cadena trófica bentónica-demersal en la cual se integran la gran mayoría de las especies. Algunas de ellas no pertenecen a un nivel trófico específico como es el caso de la corvina *(Micropogon opercularis)* en que los juveniles se alimentan de *Laeonereis pandoen-*

sis integrando el N_3, mientras que los adultos son fundamentalmente carcinófagos y malacófagos, y pasan al N_4. Otro caso llamativo lo constituye el pejerrey *(Austromenidia argentinensis)* que en el mar vecino se comporta como planctófago y en la albufera como anelidófago-carcinófago. Muchas de las especies consumidoras citadas, no son residentes permanentes de la albufera, sino que dependen de ella temporariamente; se destacan especies marinas como la lisa *(Mugil brasiliensis)* y las corvinas *(Micropogon opercularis* y *Pogonias cromis)* que realizan periódicamente migraciones tróficas.

Sintetizando diremos que en la región estuarial de la albufera Mar Chiquita hemos diferenciado una cadena trófica bentónica-demersal y otra cadena trófica supralitoral, relacionadas entre sí por aves acuáticas y palustres que actúan como organismos coligantes.

BIBLIOGRAFIA

D'Ancona, U., A. Faganelli y F. Ranzoli. 1951. *Il trofismo della Laguna Veneta e la vivificazione marina,* Atti. Soc. Inter. Limn., 11 : 88-99.

D'Ancona, U., A. Faganelli, F. Ranzoli y V. Marchesoni. 1954. *Il trofismo della laguna Veneta e la vivificazione marina.* Arch. Oceanogr. Limn., 9 : 1-280.

D'Ancona, U. 1954. *Fishing and fish culture in brackish-water lagoons,* FAO Fish. Bull. 7 (4) : 3-28.

Darnell, R. M. 1961. *Trophic spectrum of an estuarine community based on studies of Lake Pontchartrain, Louisiana,* Ecology 42 (3) : 553-568.

Day, J. H. 1967. *The biology of Knysna Estuary, South Africa,* Estuaries Amer. Assoc. Adv. Sc., 397-403.

Gneri, F. S. y V. Angelescu. 1951. *La nutrición de los peces iliófagos en relación con el metabolismo general del ambiente acuático,* Rev. Inst. Nac. Invest. Cienc. Nat., Museo Arg. Cienc. Zool. 2 (1) : 1-44.

Hedgpeth, J. W. 1957. *Sandy beaches,* Geol. Soc. Amer., Mem. 67 (1) : 587-608.

— 1966. *Aspects of an estuarine ecosystem,* Coll. Repr. Dep. Oceanogr. Oregon St. Univ., 5 (233) : 330-338.

Olivier, S. R., R. Bastida y M. R. Torti. 1968. *Sobre el ecosistema de las aguas litorales de Mar del Plata. Niveles tróficos y cadenas alimentarias pelágico-demersales y bentónico-demersales,* Ser. Hidr. Naval, H. 1025, 45 pp.

Redfield, A, C. 1959. *The salt marsh as an ecosystem,* Proc. Salt Marsh Conf., Mar. Inst. Univ. Georgia, part. 3 : 76-107.

Sanders, H. L. 1960. *Benthic studies in Buzzards Bay. III. The structure of the soft-bottom community,* Limn. Oceanogr., 5 (2) : 138-153.

Comisión de Redacción de los

ANALES DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

Dr. Jorge A. L. Brieux
Ing. Agr. Arturo Burkart
Dr. Horacio H. Camacho
Dr. Pedro Cattaneo
Ing. Roberto D. Cotta
Cap. de Fragata (R) Luis M. de la Canal
Dr. José M. Gallardo
Dr. Juan A. Izquierdo
Clmte. (R) Rodolfo N. M. Panzarini
Ing. Agr. José A. Pastrana
Dr. Luis A. Santaló
Dr. Otto Schneider
Dr. José Federico Westerkamp

NORMAS PARA LOS AUTORES

1. ANALES publica unicamente trabajos originales e inéditos ; solamente por excepción podrá incluir trabajos cuya noticia se haya dado por otra publicación.
2. La publicación en ANALES es gratuita. Las separatas que soliciten los autores (o las entidades a que estén vinculados) son con cargo a los mismos. El requerimiento deberá hacerse por escrito y antes de iniciar la impresión.
3. Los autores son personalmente responsables de la tesis y del contenido de sus trabajos y deberán realizar las correcciones de las pruebas de imprenta de dichos trabajos.
4. La Sociedad Cientifica Argentina se reserva el derecho de rechazar cualquier trabajo que sea sometido para publicación en ANALES, si así lo considerara conveniente.
5. Los trabajos deberán ser presentados escritos a máquina, a doble espacio, en papel tamaño oficio o carta, utilizando una sola de las caras del papel y redactados en castellano. Las fórmulas podrán ir manuscritas y deberán ser suficientemente claras para la labor de la imprenta. Los gráficos se dibujarán en tinta china, o por otro medio, de manera tal de permitir la fácil y buena preparación de los clisés ; esto último es aplicable a todo tipo de ilustración. La cantidad será la mínima compatible con las necesidades de la buena comprensión del trabajo.
6. Los trabajos, luego de su título, llevarán un resumen en castellano y otro en idioma extranjero, éste último de no más de 150 palabras. Dichos resúmenes deberán señalar el problema planteado, la indicación de los procedimientos y procesos y las conclusiones a que se arribe, y hacer referencia sobre la precisión de los resultados, todo ello de manera sintética.
7. Los escritos originales, destinados a la Dirección de ANALES, serán remitidos a la Administración de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145, Capital Federal, a efectos de registrar fecha de entrega y posterior envío al Director.
8. La publicación de los trabajos, una vez aceptados, estará sujeta a las posibilidades de la Sociedad y a las exigencias de diagramación de ANALES. La Sociedad se reserva el derecho de determinar la entrega de ANALES en la cual aparecerán los trabajos.

Correo Argentino
Cent. (B)

FRANQUEO PAGADO
Concesión Nº 1186

TARIFA REDUCIDA
Concesión Nº 6247

BRITISH MUSEUM
17 MAY 1973
NATURAL HISTORY

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

DIRECTOR: Dr. ANDRES O. M. STOPPANI

SETIEMBRE-OCTUBRE 1972 — ENTREGAS III-IV — TOMO CXCIV

SUMARIO

Pág.

SERIE II, CIENCIAS APLICADAS, Nº. 30

E. MEURISSE, O. RAPOPORT Y J. F. WESTERKAMP, Estudio de la relajación dieléctrica de 2- y 3-aminopiridinas en la región de microondas (3 cm y 8 mm)..... 105

HORACIO LLAMBÍAS Y JUAN C. FUENTES, Aplicación de la cromatografía sobre papel a la determinación de cobre, con resultados sobre muestras de la zona Alcaparrosa. Provincia de San Juan, República Argentina..... 125

ANALES DE LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

CELSO MARTÍNEZ, ALEJANDRO J. ARVÍA Y JORGE A. WARGON, La cinética y el mecanismo de la reducción electroquímica del ión amonio disuelto en dimetilsulfóxido sobre platino..... 135

ALFREDO J. CUERDA, Estudio biofacial comparado entre las faunas Eopaleozoicas Bonaerenses y del Oeste Argentino..... 181

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1972

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

SOCIOS HONORARIOS

Ing. Enrique Butty
Dr. Luis F. Leloir
Dr. Selman Waksman
Dr. Florentino Ameghino †
Dr. Valentín Balbín †
Ing. Santiago E. Barabino †
Dr. Carlos Berg †
Dr. Germán Burmeister †
Ing. Vicente Castro †
Ing. Enrique Chanourdie †
Dr. Carlos Darwin †
Dr. Alberto Einstein †
Dr. Enrique Ferri †
Dr. Angel Gallardo †
Dr. Benjamín A. Gould †
Dr. Cristóbal M. Hicken †
Dr. Eduardo L. Holmberg †
Dr. Bernardo A. Houssay †
Ing. Luis A. Huergo †
Ing. Eduardo Huergo †
Dr. Mario Isola †
Dr. Juan J. J. Kyle †
Dr. César Lombroso †
Ing. Guillermo Marconi †
Dr. J. Mendizábal Tamborel †
Dr. Walter Nernst †
Dr. R. A. Phillippi †
Dr. Guillermo Rawson †
Dr. Alfredo Sordelli †
Dr. Carlos Spegazzini †
Dr. Pedro Visca †
Dr. Estanislao S. Zeballos †

JUNTA DIRECTIVA

Presidente..... Cap. de Navío (R.) Emilio L. Díaz
Vicepresidente 1º..... Dr. Roberto F. Recoder
Vicepresidente 2º..... Ing. Agr. Juan J. Burgos
Secretario..... Ing. Agr. Eduardo Pous Peña
Prosecretario..... Dr. Horacio E. Bosch
Tesorero..... Dr. Benito S. Colqui
Bibliotecario..... Dr. Luis A. Santaló

Vocales Titulares:

Ing. Lucio R. Ballester
Ing. Eduardo Braun Cantilo
Ing. Pablo R. Gorostiaga
Ing. Eitel Hernani Lauria
Dr. Martiniano Leguizamón Pondal
Clmte. (R) Rodolfo N. M. Panzarini
Ing. Agr. Enrique M. Sívori
Dr. Andrés O. M. Stoppani
Dr. Julio V. Uriburu

Vocales Suplentes

Dra. Sara Mabel Abecasis
Cap. de Corb. (R) Néstor C. L. Granelli
Dr. Carlos A. Márquez
Ing. Agr. Ichiro Mizuno
Dr. Ricardo Negroni
Dr. Jorge R. A. Vanossi

SECCIONES DEL INTERIOR

Comisión Directiva

San Juan

Presidente
Doctor Indalecio Carmona Ríos
Vicepresidente
Ingeniero Fernando Volponi
Secretario
Profesor César H. Guerrero
Tesorero
Doctor Duilio S. Graffigna
Vocales Titulares
Doctor Antonio Aguilar
Ingeniero Santiago S. Graffigna
Ingeniero Luis Autard
Vocales Suplentes
Doctor Pablo Alberto del Carril
Doctor Emilio Maurin Navarro
Ingeniero Humberto Quiroga Echegaray
Ingeniero Jorge G. de Luca
Revisores de Cuentas
Ingeniero Emilio L. Romito
Ingeniero Enrique Gatti
Enólogo Alberto Baistrocchi

Santa Fe

Presidente
Dr. Argentino A. Bonetto
Vicepresidente
Dr. Ezio Emiliani
Secretario
Prof. Clarice T. Pignalberi
Tesorero
Ing. Quím. Enrique A. Virasoro
Vocales
Ing. Quím. Guillermo Berraz
Ing. José M. Parera

La Plata

Presidente
Ing. Roberto Diego Cotta
Vicepresidente
Ing. Camilo B. Rodríguez
Secretario
Dr. Luis M. Boggia
Prosecretario
Ing. Horacio C. Albina
Tesorero
Dr. Teodoro G. Krenkel
Protesorero
Ing. Pedro Diego Jensen
Vocales
Dr. Max Birabén, Dr. Homero Bibiloni, Dr. Jorge J. Ronco, Dr. Rodolfo Disalvo, Dra. Ives L. Danna, Ing. Aaron Beilinson e Ing. José G. Romano Yalour.

Impreso en Imprenta Coni S.A.C.I.F.I., Perú 684, Buenos Aires, República Argentina

BRITISH MUSEUM
17 MAY 1973
NATURAL HISTORY

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

DIRECTOR: Dr. ANDRES O. M. STOPPANI

SETIEMBRE-OCTUBRE 1972 — ENTREGAS III-IV — TOMO CXCIV

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1972

MIEMBROS PROTECTORES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

AGUA Y ENERGIA ELECTRICA

SERVICIOS ELECTRICOS DEL GRAN BUENOS AIRES

SHELL COMPAÑIA ARGENTINA DE PETROLEO S. A.

COMISION NACIONAL DE ESTUDIOS GEO-HELIOFISICOS

SERIE II. CIENCIAS APLICADAS, Nº 30

ESTUDIO DE LA RELAJACION DIELECTRICA DE 2- Y 3-AMINOPIRIDINAS EN LA REGION DE MICROONDAS (3 cm Y 8 mm)

POR E. MEURISSE, [1] O. RAPOPORT [1] Y J. F. WESTERKAMP [2]

RESUMEN

Se han medido las constantes dieléctricas de soluciones en benceno de 2- y 3-aminopiridinas para diferentes concentraciones (W) y en función de la temperatura (T), en las regiones de microondas de banda X (3 cm) y banda Q (8 mm). Se ha encontrado que ε' y ε'' varían con W y T como era de esperar. Los tiempos de relajación calculados a partir de ε' y ε'' resultan ser del mismo orden de magnitud para ambos dominios de frecuencia y de acuerdo con lo esperado teóricamente, en tanto que los momentos dipolares presentan aparentemente una anomalía (dependencia de la frecuencia), comportamiento extraño que está en studio.

ABSTRACT

The dielectric constants of solutions in benzene of 2- and 3-aminopyridines have been measured at different concentrations (W) and as functions of temperature (T), in the microwave region (X-band, 3 cm, and Q-band, 8 mm). It has been found that ε' and ε'' vary with W and T as it was expected. The relaxation times calculated from ε' and ε'' turned out to be of the same order of magnitude for both frequency ranges, in agreement with the theoretical expectation, while the dipole moments show apparently an anomaly (frequency dependence), a strange behaviour which is being studied.

[1] Departamento de Física, FCEN, Universidad de Buenos Aires.

[2] Actualmente Profesor Visitante en el Department of Applied Physics. Technological University, Delft, Netherlands.

INTRODUCCION

Se han montado dos bancos de microondas para 3 cm y 8 mm, respectivamente, con el objeto de estudiar propiedades de relajación dieléctrica de aminopiridinas, utilizando técnicas de medición de onda estacionaria ([1]). De esa manera, se ha determinado la constante dieléctrica compleja de diversas soluciones (concentraciones entre 0,1 y 1 molar) de 2- y 3-aminopiridinas en benceno (solvente no polar) para distintos valores de las temperaturas (entre 20 y 70° C). Los resultados muestran que ε' y ε'' varían con la concentración como era dable esperar.

A partir de los valores de ε' y ε'' se calcularon los momentos dipolares y los tiempos de relajación mediante el método de Gopal-Krishna ([2]), encontrándose que los tiempos de relajación resultan ser del mismo orden de magnitud para ambas bandas de frecuencias, en tanto que los momentos dipolares aparentemente presentarían una dependencia con la frecuencia, comportamiento extraño que está sometido a estudio a efectos de averiguar a qué se debe la anomalía en cuestión. La dependencia de los tiempos de relajación respecto de la temperatura, por su parte, está de acuerdo con lo teóricamente esperado.

Hemos utilizado la relación entre la constante dieléctrica compleja ε^*, el momento dipolar μ y el tiempo de relajación τ dada por Debye ([3]) para gases, a saber:

$$\frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 2}\,\frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\,\alpha_0 + \frac{4\pi N \mu^2}{9kT}\,\frac{1}{1 + i\omega\tau} \tag{1}$$

con

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$$

M: peso molecular; d: densidad; N: polarizabilidad; μ: momento dipolar permanente; ω: frecuencia; τ: tiempo de relajación.

Si separamos partes real e imaginaria y llamando

$$X = \frac{\varepsilon'^2 + \varepsilon' + \varepsilon''^2 - 2}{(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2} \tag{2}$$

$$Y = \frac{3\,\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2} \tag{3}$$

$$A = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT}\,\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{4}$$

$$P = \frac{4\pi N}{3}\,W_A\,\alpha \tag{5}$$

resulta

$$X = P + \frac{1}{\omega \tau} Y \quad ; \quad |Y| = A\, W_A \tag{6}$$

donde W_A es la concentración del soluto polar en moles/cm³. Representando $|Y|$ vs. W_A se obtiene una línea recta (fig. 1)

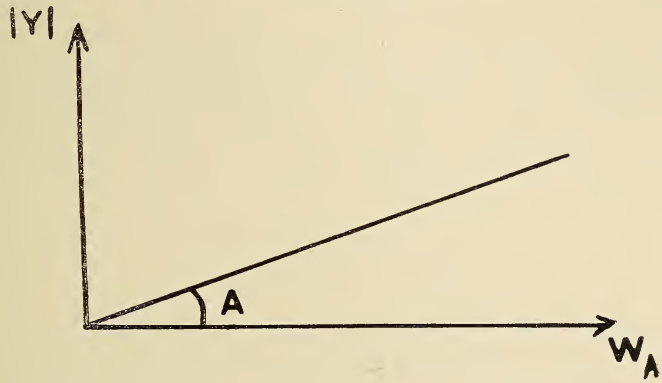


Fig. 1. — Y en función de la concentración del soluto polar

P se puede considerar constante a bajas concentraciones pues su variación con la concentración es despreciable comparada con los errores experimentales en los valores de X e Y, a frecuencia de microondas.

Representando X vs. Y obtenemos nuevamente una recta (fig. 2)

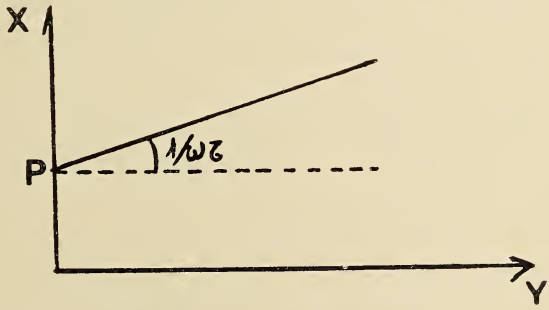


Fig. 2. — X en función de Y

La inversa de cuya pendiente es $\omega \tau$ y de este valor obtenemos el tiempo de relajación de la molécula del soluto; una vez obtenido este valor, introduciéndolo en el hallado para A (pendiente de la recta Y vs. W_A), obtenemos el valor del momento dipolar μ del soluto (4).

La fórmula de Debye fue deducida para gases, es decir que en ningún momento se tuvo en cuenta la interacción entre las moléculas del compuesto en estudio.

Una situación bastante similar puede lograrse estudiando la sustancia polar incógnita en una solución muy diluida en un solvente no polar.

En efecto, en este caso, la distancia entre dipolos permanentes es grande y podemos despreciar su interacción y, en principio, la única modificación que introduce en las expresiones anteriores afecta a la relación (5) a la que deberá agregarse un término que incluya la polarizabilidad del solvente.

METODO DE MEDICION

La introducción de un dieléctrico en una guía de ondas metálica origina efectos especiales. La porción de guía donde se aloja el dieléctrico presentará valores de longitud de onda, constante de propagación e impedancia diferentes de los que se pueden medir cuando el medio es aire. Utilizamos dicha propiedad para determinar la constante dieléctrica compleja de la sustancia en estudio.

La técnica experimental consiste, esencialmente, en determinar las propiedades de transmsión de un tramo de guía de ondas lleno de dieléctrico, en uno de cuyos extremos existe un pistón de cortocircuito que permite modificar la longitud de dieléctrico en estudio.

Los valores de ϵ' y ϵ'' se obtienen de la Optica y vienen dados por las siguientes relaciones (5)

$$\varepsilon' = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_d}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{\alpha_d \lambda_d}{2\pi}\right)^2\right] \tag{6}$$

$$\varepsilon'' = \frac{2}{\pi} \frac{\lambda_0^2}{\lambda_d^3} \lambda_g \frac{d\rho}{dn} \tag{7}$$

donde λ_g es la longitud de onda en la guía llena de aire.
λ_c es la longitud de onda de corte.
λ_o es la longitud de onda en el espacio libre.
λ_d es la longitud de onda en la guía llena de dieléctrico.
α_d es la constante de atenuación en el dieléctrico.
ρ es la inversa de la relación de onda estacionaria.

$\left(\frac{1}{\rho}\ \mathrm{VSWR} = \frac{E_{máx.}}{E_{mín.}}\right)$ y varía con la longitud de dieléctrico en estudio presentando sucesivos máximos y mínimos.

$\frac{d\rho}{dn}$ es la variación de ρ en los sucesivos máximos y es

$$\frac{d\rho}{dn} = \alpha_d \frac{\lambda_d^2}{2\,\lambda_g}$$

Para bajas pérdidas las relaciones (6) y (7) se simplifican de la siguiente manera:

$$\varepsilon' = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g}\right)^2 \tag{8}$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_d}\right)^2 \alpha_d\,\lambda_d \tag{9}$$

TECNICA EXPERIMENTAL

La celda ([6]) es un trozo de guía de onda con un pistón móvil de cortocircuito de modo de disponer de una cavidad de tamaño variable.

El cortocircuito se desliza sin tocar las paredes de la guía, lo cual tiene como inconveniente que, desde el punto de vista eléctrico, el cortocircuito no es perfecto; solucionamos este problema haciendo el espesor de éste del orden $\frac{\lambda d}{4}$, lo cual nos asegura un buen cortocircuito.

La ventaja de utilizar este método se apoya en la posibilidad de que el líquido pueda fluir a través del corto en su desplazamiento y, por lo tanto, no necesitamos de un depósito auxiliar para el líquido ni perforar la guía para su comunicación. Además tiene la ventaja de que, al no tocar el pistón las paredes, evitamos un rozamiento mecánico y con ello que las propiedades eléctricas de la guía varíen con la posición del pistón y con el tiempo.

El tramo de guía de onda con dieléctrico está rodeado por un cilindro hueco por donde circula el líquido regulador de temperatura.

El cilindro superior es usado como receptáculo del pistón y, además, sirve como eje a través del cual se enrosca un tornillo mi-

crométrico que es el que produce el desplazamiento del pistón (permite mediciones con precisión de una milésima de cm).

La parte inferior de la celda va cerrada con una ventana de mylar asegurada con un o'ring de goma en banda X y con ajuste mecánico en banda Q.

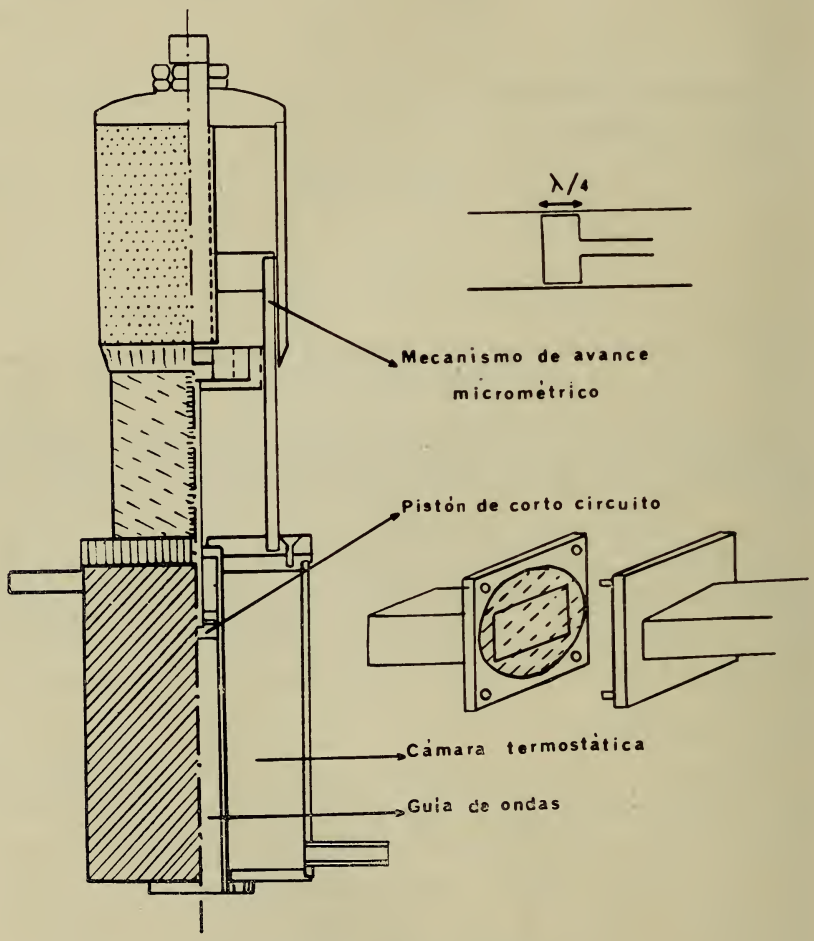


Fig. 3. — Celda de medición

Se utilizó mylar porque produce una mínima perturbación en la guía (se lo montó como indica la figura 3), ya que presenta una característica dieléctrica muy importante, la de tener bajo coeficiente de reflexión; no obstante el espesor es crítico pues al aumentar éste, aumenta considerablemente el coeficiente de reflexión ([7]).

Por otra parte no conviene utilizar una lámina demasiado fina dado que se deforma bastante con la presión ([8]). Debimos encontrar una solución de compromiso que resultó ser:

para Banda X: 2.10^{-3} pulgadas.

y para Banda Q: 1.10^{-3} pulgadas.

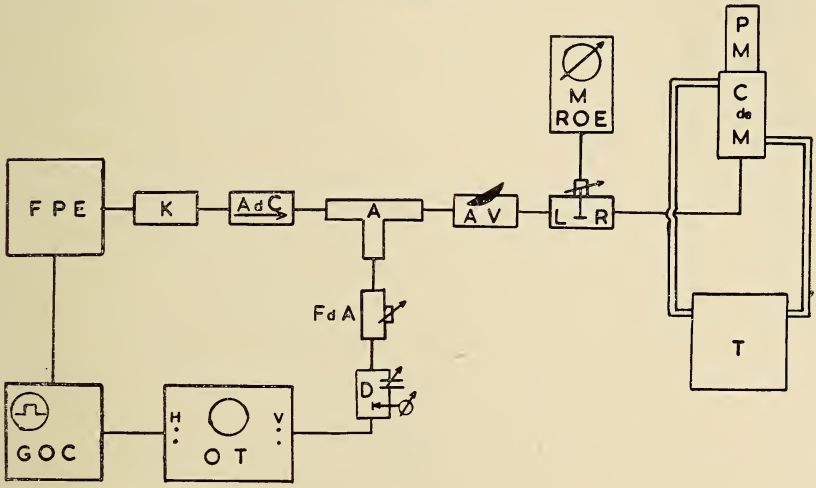


Fig. 4. — Diagrama en bloques

El equipo de medición o banco de microondas consiste básicamente en una fuente generadora de microondas (Klystron), un aislador de carga y un acoplador direccional en cuya rama principal hay un atenuador variable, un medidor de onda estacionaria que es un trozo de guía de onda ranurada en la que se introduce una punta conectada a un detector de respuesta cuadrática que va al medidor de onda estacionaria; a continuación van la celda y el termorregulador. En la rama secundaria del acoplador un frecuencímetro permite, mediante un osciloscopio, controlar permanentemente la frecuencia.

El Klystron es alimentado por una fuente de tensión estabilizada, modulada con 1000 hz en onda cuadrada.

Las figs. 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y 13, muestran los resultados experimentales.

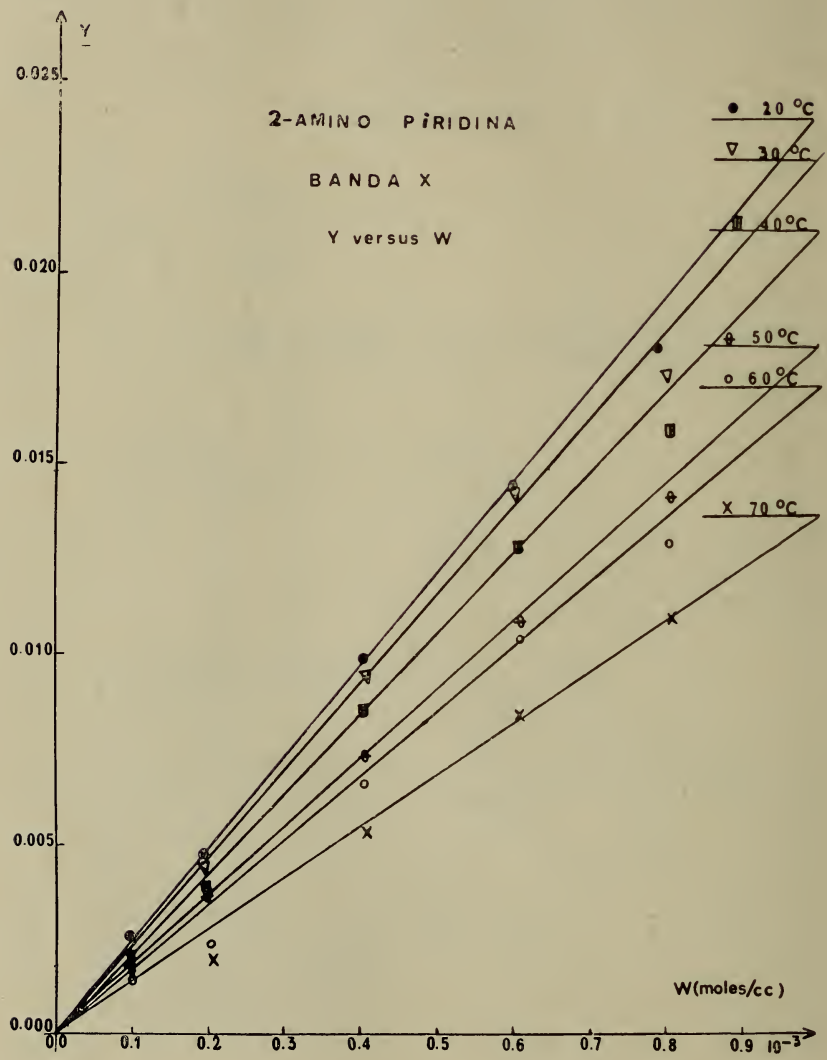


Fig. 5. — Y en función de W para 2-aminopiridina (banda X)

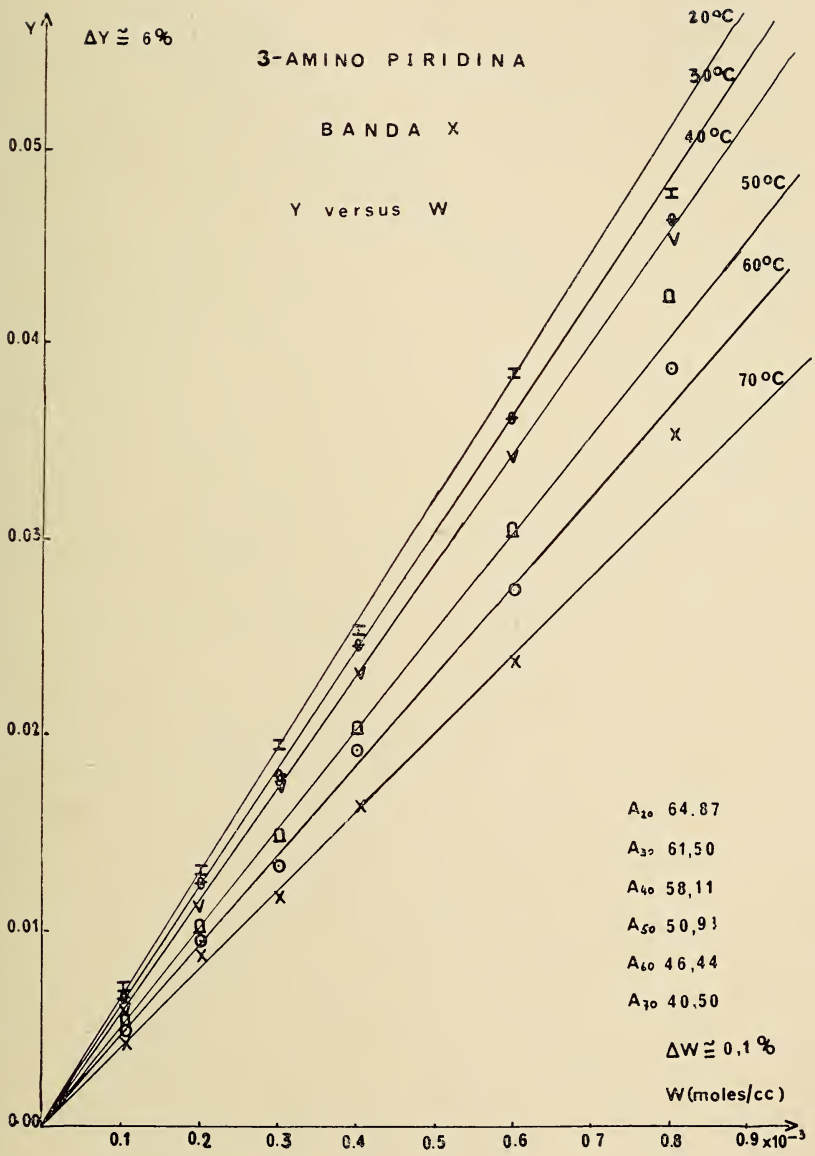


Fig. 6. — Y en función de W para 3-aminopiridina (banda X)

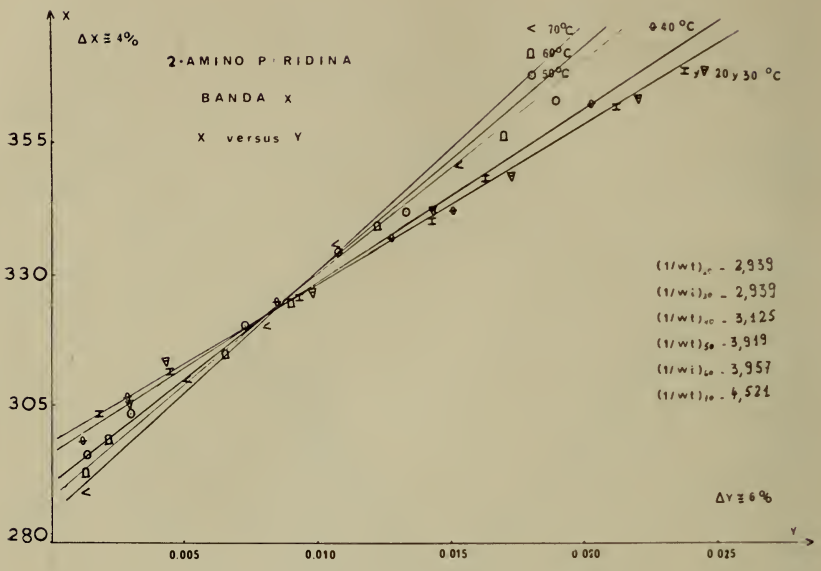


Fig. 7. — X en función de Y para 2-aminopiridina (banda X)

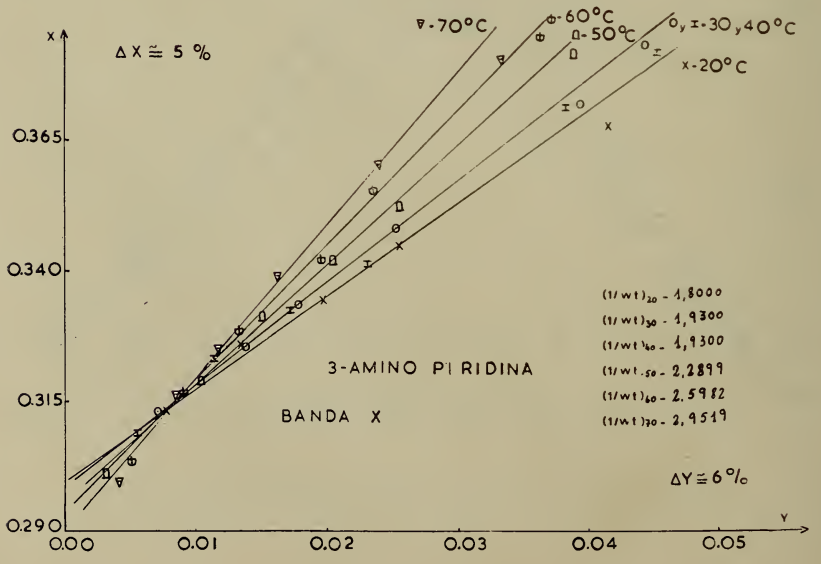


Fig. 8. — X en función de Y para 3-aminopiridina (banda X)

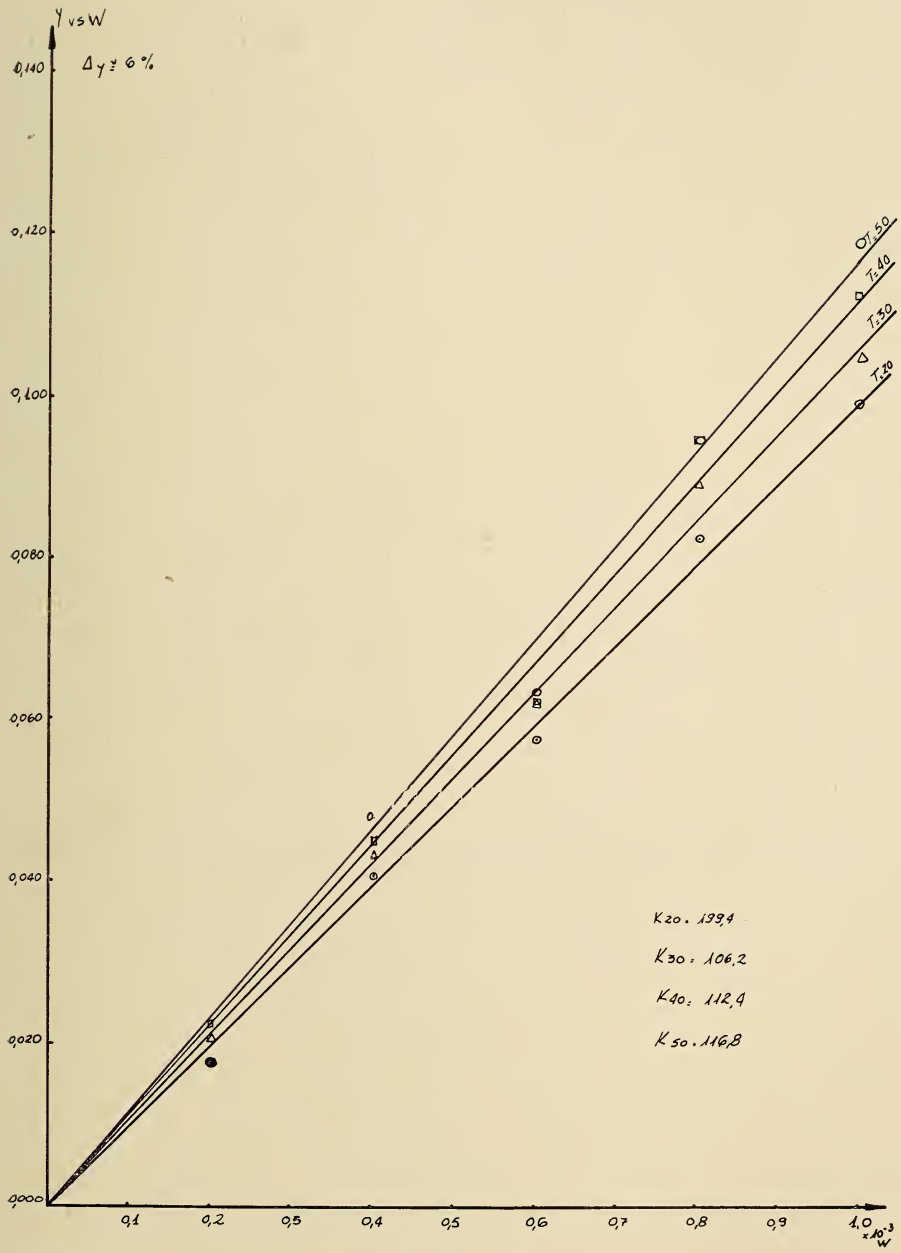


Fig. 9. — Y en función de W para 2-aminopiridina (banda Q)

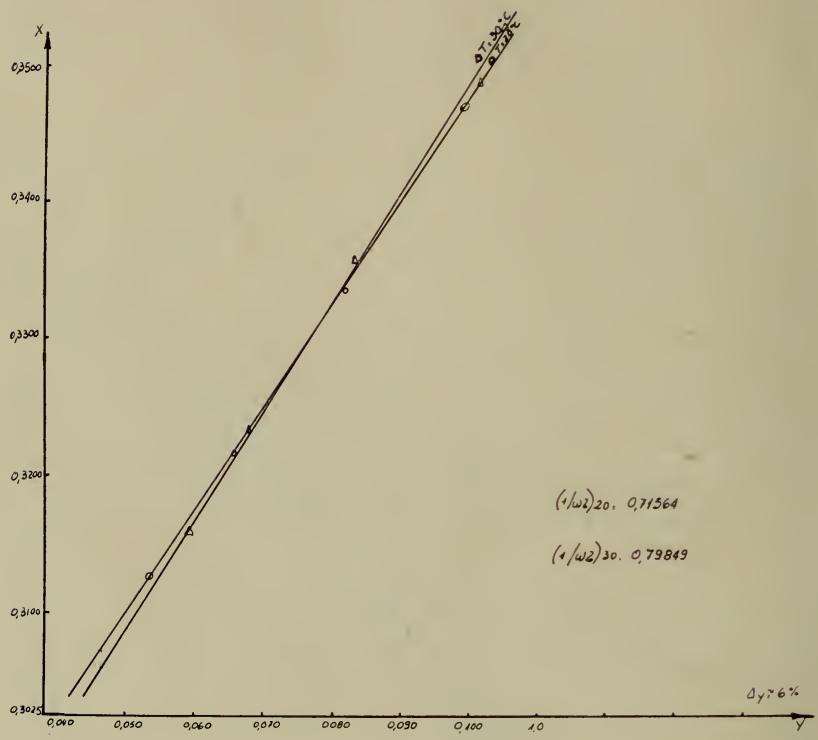


Fig. 10. — X en función de Y para 2-aminopiridina (l anda Q)

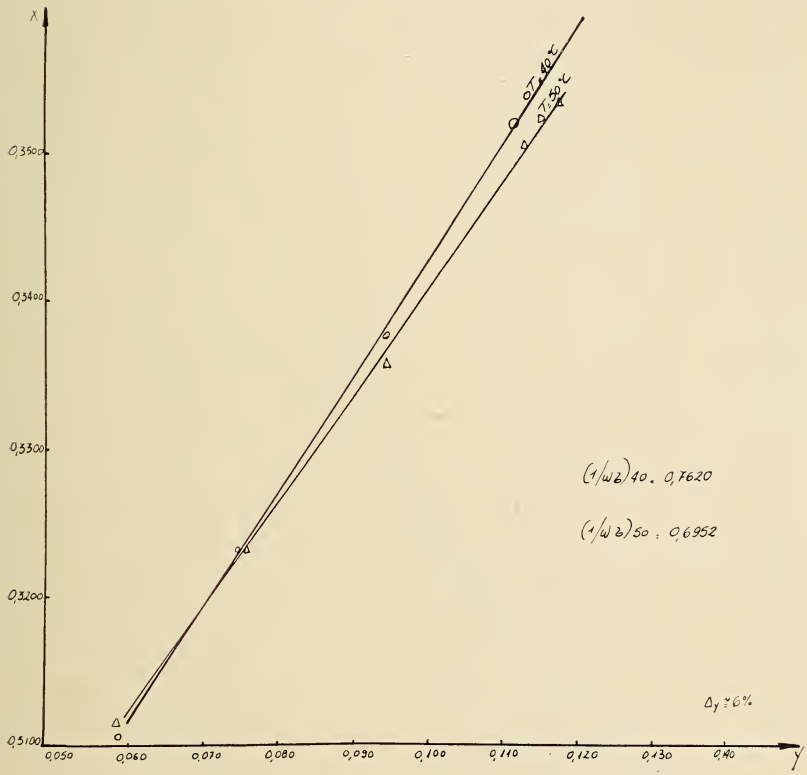


Fig. 11. — X en función de Y para 2-aminopiridina (banda Q)

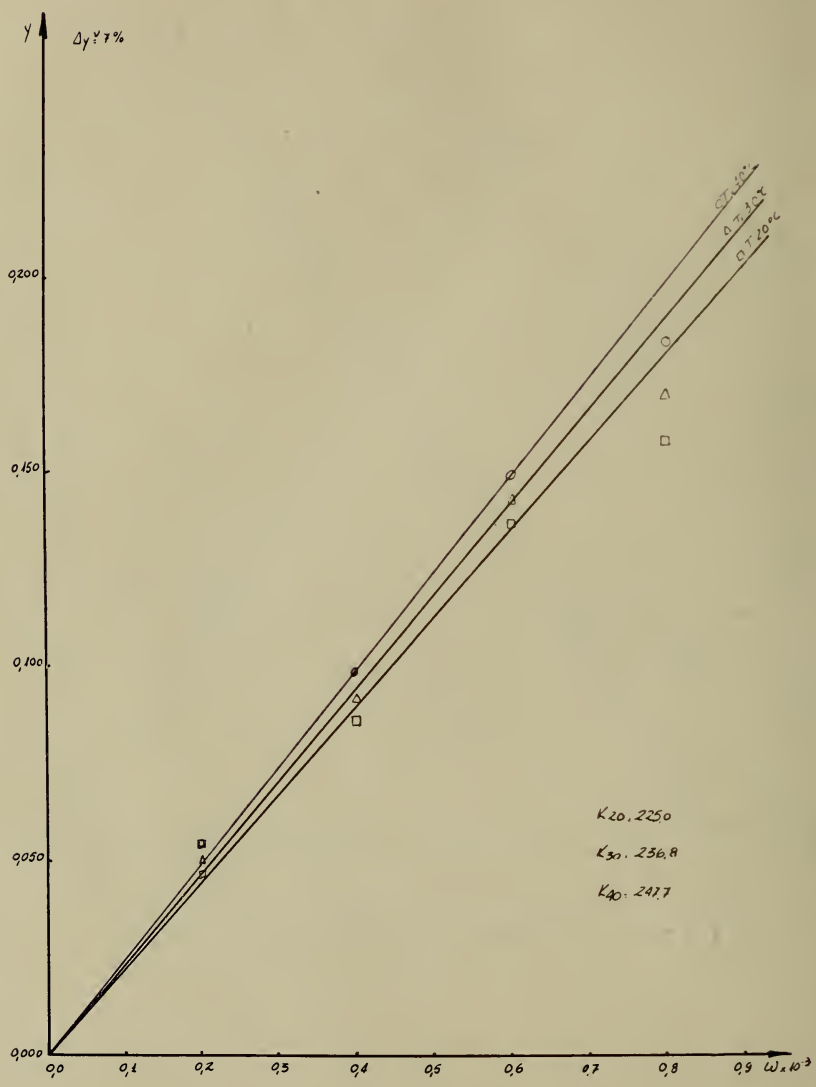


Fig. 12. — Y en función de W para 3-aminopiridina (banda Q)

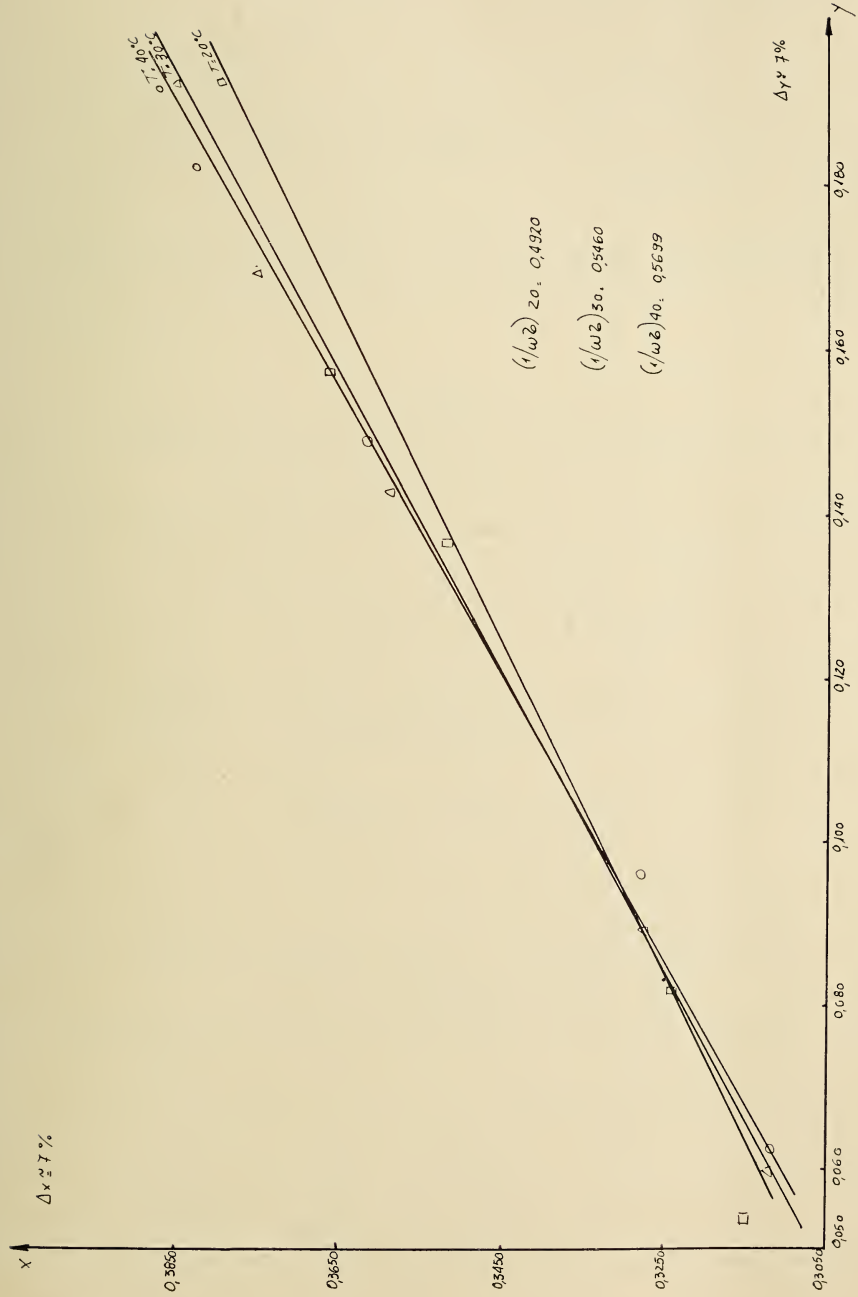
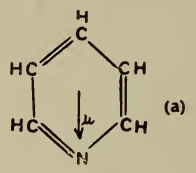


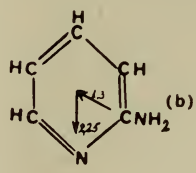
Fig. 13. — X en función de Y para 3-aminopiridina (banda Q)

Cómputo vectorial de los momentos dipolares en término de los momentos de uniones

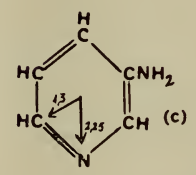


Piridina : el momento dipolar resultó ser : $\mu = 2.25$

Al reemplazar un grupo CH ($\mu = 0.3$) por un grupo CNH_2 ($\mu = 1,6$) el momento dipolar varía en $\Delta\mu = 1,3$.



2-Aminopiridina : $\mu = 1.954$



3-Aminopiridina : $\mu = 3.11$

Fig. 14. — Cómputo vectorial de los momentos dipolares en términos de los momentos de uniones

ESTIMACION DE ERRORES

$\Delta\lambda o = 0,001$ cm
$\Delta\lambda c = 0,002$ cm
$\Delta\lambda d = 0,015$ cm
$\Delta\alpha = 0,002$ (2-Aminopiridina)
$\Delta\alpha = 0,006$ (3-Aminopiridina)
$\Delta T = 0,05°$ C.

De estos valores se obtiene:

2-Aminopiridina

$\delta\varepsilon' = 1\ \%$, $\delta\varepsilon'' = 5\ \%$, $\delta y = 6\ \%$, $\delta x = 4\ \%$

3-Aminopiridina

$\delta\varepsilon' = 1\ \%$, $\delta\varepsilon'' = 5\ \%$, $\delta y = 7\ \%$, $\delta x = 5\ \%$

Los errores μ y τ resultaron ser del 6 y 4 % respectivamente.

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Puede observarse que los tiempos de relajación son del mismo orden para ambas bandas pero mayores para la 3-Aminopiridina.

En cuanto a los momentos dipolares, en ambas bandas difieren en un valor muy por encima de sus errores experimentales, lo cual nos hace pensar que la magnitud calculada a partir de este método, depende de la frecuencia, es decir, no es el momento dipolar verdadero. (El estudio de estas discrepancias será tema de un trabajo posterior.)

TABLA I a)

Tiempos de relajación y momentos dipolares de 2-Aminopiridina ($\mu_{calc.}$: 1,95 D) en banda X. Frecuencia : 9,67 GHz

T (°K)	$\omega\tau$	$\tau \cdot 10^{10}$ seg	μ sol . 10^{18}	μ vap . 10^{18} D
293	0,340	5,59	1,95	2,09
303	0,340	5,59	1,93	2,07
313	0,320	5,26	1,93	2,07
323	0,255	4,19	1,99	2,14
333	0,252	4,14	1,99	2,14
343	0,221	3,63	1,91	2,05

TABLA I b)

Tiempos de relajación y momentos dipolares de 2-Aminopiridina ($\mu_{calc.}$: 1,95 D) en banda Q. Frecuencia : 35 GHz

T (°K)	$\omega\tau$	$\tau \cdot 10^{10}$ seg	μ sol . 10^{18}	μ vap . 10^{18} D
293	1,3268	5,97	3,15	3,28
303	1,2523	5,64	3,29	3,54
313	1,3121	5,90	3,46	3,72
323	1,4383	6,40	3,63	3,90

TABLA II a)

Tiempos de relajación y momentos dipolares de 3-Aminopiridina ($\mu_{calc.}$: 3,11 D) en banda X. Frecuencia : 9,67 GHz

T (°K)	$\omega\tau$	τ . 10^{10} seg	μ sol . 10^{18}	μ vap . 10^{18} D
293	5,55	9,18	2,71	2,91
303	5,18	8,51	2,82	2,92
313	5,18	8,51	2,70	2,90
323	4,36	7,18	2,71	2,91
333	3,38	5,57	2,74	2,94

TABLA II b)

Tiempos de relajación y momentos dipolares de 3-Aminopiridina ($\mu_{calc.}$: 3,11 D) en banda Q. Frecuencia : 35 GHz

T (°K)	$\omega\tau$	τ . 10^{10} seg	μ sol . 10^{18}	μ vap . 10^{18} D
293	2,0324	9,15	5,22	5,60
303	1,8314	8,24	5,29	5,69
313	1,7545	7,90	5,44	5,85

El valor hallado para banda X a su vez difiere de los valores a bajas frecuencias en estado gaseoso. Esto era de esperar ya que nuestras mediciones fueron hechas en solución, aplicando una teoría válida para gases, donde hemos despreciado el momento dipolar inducido en el solvente por los dipolos del soluto.

El método no es exacto debido, en parte, a la suposición de validez de la fórmula de Debye, que es inexacta, ya que se basa en una ecuación aproximada para el campo interno y, además a la imprecisión de los métodos de extrapolación, pues las curvas experimentales no son, en realidad, líneas rectas.

Generalmente los valores calculados con estos métodos de extrapolación son un 10 a un 15 % más bajos que los obtenidos en las mediciones gaseosas.

Como el campo de reacción de un dipolo depende de las propiedades dieléctricas del medio que lo rodea, las desviaciones de la

ecuación de Debye dependerán de las propiedades dieléctricas del solvente. Esto está confirmado por la experiencia: en el caso de soluciones, el momento dipolar determinado por la ecuación de Debye depende del tipo de solvente utilizado y el valor obtenido para una misma molécula dipolar en distintos solventes disminuye con el aumento de la constante dieléctrica del solvente.

Hay distintas fórmulas experimentales que relacionan el momento dipolar aparente calculado en solución y el valor obtenido en la fase gaseosa. Nosotros utilizamos la fórmula de Müller

$$\frac{(\mu^2)_{sol}}{(\mu^2)_{vap}} = 1 - c\,(\varepsilon - 1)^2$$

donde c es una constante y ε es la constante dieléctrica del solvente.

En realidad c depende del solvente utilizado. Bottcher demostró que la fórmula de Müller está en concordancia con la teoría del campo de reacción con

$$c = \frac{1}{(\varepsilon + 0{,}1)\,(\varepsilon + 2)}$$

Los resultados para μ con esta corrección figuran en la última columna de las tablas de valores y como puede verse, en el caso de banda X estos valores están en completo acuerdo con los resultados a baja frecuencia.

2-A-P $\quad 2{,}04 \leq \mu \leq 2{,}19$

3-A-P $\quad 3{,}12 \leq \mu \leq 3{,}22$

valores éstos tomados de tablas [9].

AGRADECIMIENTOS

Los autores se complacen en agradecer útiles conversaciones con los profesores J. A. Trench, H. Barbenza y W. Meckbach; agradecen asimismo al Dr. M. Barón por haber facilitado el benceno purísimo usado como disolvente. Un subsidio del Fondo Especial para la Investigación Científica, otorgado durante el Rectorado del doctor Raúl Devoto, permitió la realización del trabajo, lo cual los autores se complacen en reconocer y agradecer.

BIBLIOGRAFIA

1. Von Hippel. *Dielectric Materials and Aplications.*
2. Krishna, Gopal. Trans. Faraday Soc. 53, 757 (1957).
3. Smith, C. P. *Dielectric Behaviour and Structure.* Cap. I. Mc Graw-Hill. Book Company, Inc. New York, Toronto, London.
4. Krishnasi. *Dielectric Properties of Amines in the Microwave Region.* Progress Report of Microwave Research Laboratory-Physics Department Allahabad University, Allahabad, India, June, 1961.
5. Smith, C. P. *Dielectric Behaviour and Structure,* Cap. VI.
6. Trench, J. A., Suaya, R. y Westerkamp, J. F. *Estudio de relajación dieléctrica en la región de microondas en cloroanilinas.* Anales de la Sociedad Científica Argentina, T. CLXXXVIII, Entregas V-VI. 1969.
7. Hayes, Bernardo. *On E_{01} Wave Windows.* Microwave Journal, Vol. VI, Nº 8-August, 1963.
8. Jones, Howard Jr. *Waveguide Pressure Windors.* Microwave Journal, Vol. VI, Nº 3-March, 1963.
9. Mc Clellan, A. L. *Tables of Experimentals dipole moments* (W. H. Freemand and Co. San Francisco (1963).

SERIE II, CIENCIAS APLICADAS, Nº 30

APLICACION DE LA CROMATOGRAFIA SOBRE PAPEL A LA DETERMINACION DE COBRE, CON RESULTADOS SOBRE MUESTRAS DE LA ZONA ALCAPARROSA

PROVINCIA DE SAN JUAN, REPUBLICA ARGENTINA

Por HORACIO LLAMBIAS y JUAN C. FUENTES [1]

RESUMEN

En el presente trabajo los autores han experimentado un método de cromatografía ascendente sobre papel, con el objeto de identificar y dosar cobre, cobalto y níquel en rocas, empleándose como revelador una solución etílica de ácido rubeánico.

Después de analizar los resultados obtenidos que se desprenden del mismo, concluyen que estos han sido excelentes para el catión cobre.

ABSTRACT

In this paper the authors have employed a paper chromatography method of ascending development, to identify and measure copper, cobalt and nickel in rocks. Using as detector reagent an ethylic solution of rubeanic acid.

After analized the final results of the present paper, they arrenge that it has been excellent to copper ion.

1. INTRODUCCION

En esta investigación se ha encarado una técnica prácticamente desconocida, en el ámbito geoquímico de nuestro país. La cromatografía sobre papel ha sido empleada limitadisimamente hasta el presente en investigaciones de trazas de elementos en minerales y rocas, no obstante ser un método microquímico sencillo y eficaz

[1] Departamento de Ciencias Geológicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Uuiversidad de Buenos Aires..

que por otra parte, es de uso frecuente en otras ramas de la química.

Como en la mayoría de los trabajos geoquímicos se requiere simplicidad y economía en los procedimientos a emplear, la separación cromatográfica sobre papel de los elementos con características metálicas se ajusta con perfección a dichas exigencias. Por tal motivo resulta conveniente como complemento del conjunto de resultados experimentales dar una síntesis de los métodos y sus vinculaciones con la técnica cromatográfica.

En líneas generales, este método consta de un equipo muy sencillo formado por una hoja de papel para cromatografía, donde la mezcla a analizar se deposita en forma de mancha en uno de sus extremos, desde donde el solvente escurre de acuerdo a la forma elegida, ya que existen numerosas variantes de la cromatografía sobre papel, de las cuales la más importantes son:

a) cromatografía ascendente, donde el solvente se desplaza por capilaridad de abajo hacia arriba a lo largo del papel;

b) cromatografía descendente, donde el desplazamiento del solvente es de arriba hacia abajo por capilaridad y gravedad;

c) cromatografía circular, la banda de papel es un disco y el solvente se desplaza desde el centro del disco en forma de círculos concéntricos;

d) cromatografía bidimensional, consiste en efectuar sucesivamente dos cromatografías ascendentes o descendentes, formando un ángulo de 90°.

En el presente trabajo se ha elegido la cromatografía ascendente que tiene la ventaja de dar resultados que no difieren mayormente de los obtenidos por cualquiera de los otros métodos, y además por ser la de mayor sencillez operativa y menor costo (ver figura 1).

El desarrollo debe hacerse en un recipiente cerrado, preferentemente de vidrio, con la extremidad sujeta a un soporte del mismo material, solidario a la tapa, comunmente esmerilada.

El dispositivo es muy simple, lo que constituye una primera ventaja de la cromatografía sobre papel. Pero su principal interés reside en su adaptación a la escala microanalítica.

El cromatograma resultante del desarrollo del análisis será por lo tanto, la hoja de papel después del corrimiento y la revelación, lográndose esta última por medio de un tratamiento apropiado que pondrá en evidencia sobre la hoja de papel los diversos componen-

tes de una mezcla bajo la forma de manchas visibles de distintos colores.

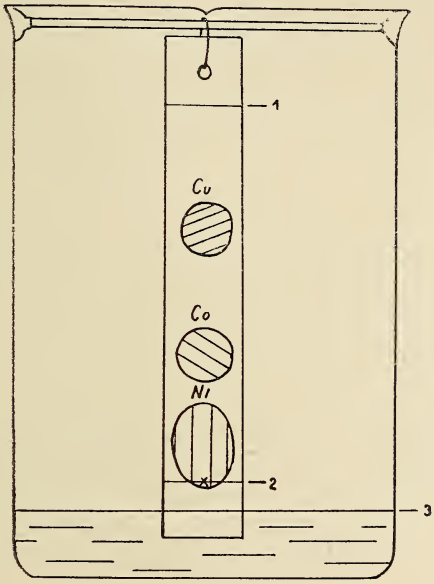


Fig. 1. — Cromatografía ascendente : 1, frente del solvente ; 2, línea de base ; 3, nivel del líquido solvente. Los rastros indican la visualización de las manchas

2. TECNICA EMPLEADA PARA LAS DETERMINACIONES EFECTUADAS

Son numerosos los procedimientos de disgregación de rocas, descriptos ampliamente por diferentes investigadores, para solubilizar el cobre y los elementos que lo acompañan, en la mayoría de ellos se incluye el tratamiento con ácidos minerales y la posterior fusión con bisulfato de potasio. Es importante hacer notar que sólo una pequeñísima parte del volumen de la solución obtenida por la disgregación de la muestra, se utiliza en la separación cromatográfica, para conseguir esto, es necesario disminuir el volumen original mediante la evaporación que por otra parte evita la existencia de un factor de dilución demasiado grande, con la consiguiente pérdida de la sensibilidad (Agrinier, 1964).

Para efectuar la disgregación de las muestras del presente trabajo, los autores realizaron en primer término la fusión con bisulfato de potasio y posteriormente trataron las mismas, con una mezcla de ácidos inorgánicos, teniendo en cuenta la composición mineralógica de las rocas.

2.1. *Separación cromatográfica del cobre y sus afines.*

Una vez elegido el solvente adecuado, se sembró con una micropipeta, 0,025 ml de la solución en un extremo de la hoja de papel de filtro, se dejó secar durante 5 minutos, acto seguido se colocó la hoja en posición vertical (cromatografía ascendente) dentro de una cuba de vidrio, de manera que el extremo que contenía la mancha estuviese en contacto con la mezcla solvente, se dejó correr a este último hasta poco más de 10 cm a partir de la línea base.

Una vez obtenida la separación, se quitó la hoja de papel de la cuba, se midió la distancia recorrida por el frente del solvente y se dejó secar. Posteriormente se colocó la hoja en otra cuba que contenía 10 ml de amoníaco en el fondo, se la expuso a los vapores del álcali y luego se roció con un pulverizador sobre ambas caras del papel, con la solución reveladora.

La presencia de cobre, níquel y cobalto se observó inmediatamente, por las diferentes coloraciones que aparecieron simultáneamente sobre el papel cromatográfico. Pudiéndose diferenciar los mismos entre sí, además de las distintas coloraciones que presentaron por el valor de Rf diferente en cada caso.

Las coloraciones que aparecen de abajo hacia arriba son:

Elemento	Rf	Color
Ni.....	0.05	azul
Co	0.50	pardo claro
Cu.....	0.65	verde oliva

Observaciones

Las coloraciones de todos estos elementos son estables y se las puede preservar durante mucho tiempo; en caso de que existan pequeñas cantidades pueden lavarse los cromatogramas, con lo que se elimina el color del revelador, haciéndose más evidente la coloración.

Para dosar estos elementos, se comparan las intensidades de las coloraciones y los tamaños de las manchas, con una gama de coloraciones y manchas testigos, preparadas previamente a partir de concentraciones conocidas de dichos elementos.

Este procedimiento fue el que adoptaron los autores, para analizar cuantitativamente al cobre y sus afines, en las rocas de Alcaparrosa.

3. METODO DE TRABAJO

3.1. *Reactivos utilizados*

a) Papel para ensayo a la gota, Whatman nº 120.

b) Solvente, formado por una mezcla de acetona 85 ml, ácido clorhídrico (ClH 1.18) 8 ml y agua destilada 8 ml.

c) Revelador, solución alcohólica (etanol) de ácido rubeánico al 0.5 %.

d) Soluciones patrones, se pesaron 0.0405 g de cloruro de níquel Cl2 Ni6 H20), 0.0405 g de cloruro de cobalto (Cl2 Co6 H20) y 0,0268g de cloruro de cobre (Cl2 Cu2 H20), se disolvió en conjunto y se llevó a mezcla ácida (Ritchie 1964), hasta completar 20 ml con agua destilada. La mezcla ácida se preparó con 50 ml de ácido clorhídrico (ClH 1.19), 5 ml de ácido nítrico (NO3 H 1.42) y se llevó a 100 ml con agua destilada. De manera que 2 ml de esa solución corresponden a 2.000 p.p.m. de cada metal, en la muestra.

e) Disgregante, bisulfato de potasio sólido.

3.2. *Material de vidrio utilizado* (ver figura 2)

a) Pipetas de 0.1 ml, aunque se recomienda el empleo de micropipetas, para trabajos de mucha precisión.

b) Vaso de precipitación de 4.000 ml con tapa del mismo material.

c) Soportes para sostener el papel cromatográfico.

d) Tubos de ensayos pirex de 1,8 x 15 cm.

e) Probetas de 1.00 ml para secar los cromatogramas.

f) Pulverizador para revelar las manchas.

3.3. *Determinaciones en las muestras*

Se pesó alrededor de 0.5 g de cada una de las muestras pulverizadas a malla nº 100, teniendo la precaución de que quedara en el fondo del tubo, sin tocar las paredes. Luego se le mezcló 1 g de bisulfato de potasio, se fundió suavemente durante 1 minuto, girando el tubo para evitar que el material trepara por el mismo, a lo sumo debe llegar a 1 cm desde el fondo. Se dejó enfriar y se agregaron 2 ml de mezcla ácida. Se sumergió la parte inferior del tubo en agua hirviendo, agitando de vez en cuando.

Se enfrió y centrifugó, tomándose 0,01 ml del líquido sobrenadante para sembrarlo sobre una tira de papel, en la que previamente se había marcado con lápiz la línea de base y en el centro de la misma se efectuó la siembra. Se dejó secar el cromatograma y se lo colocó en el vaso de precipitación, que contenía el solvente, colgándolo de manera que la parte inferior estuviera en contacto con el solvente y dejándose correr unos 10 cm aproximadamente a partir de la línea base.

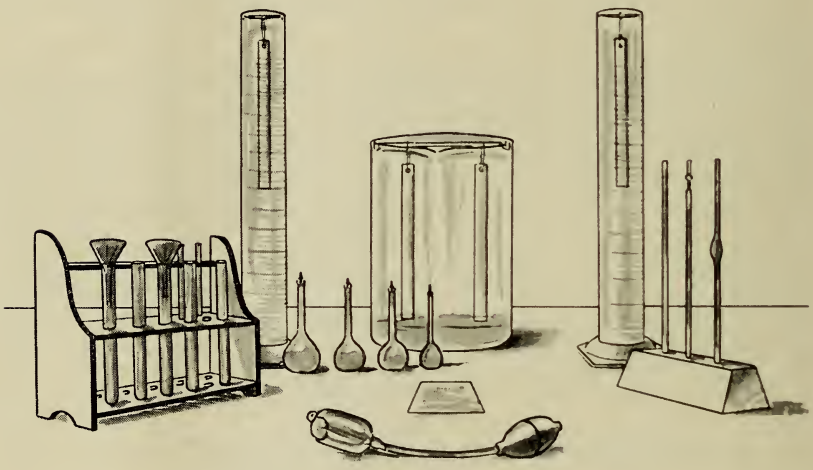


Fig. 2. — Material de vidrio para Cromatografía

Posteriormente, se retiró el papel, dejándolo secar, al aire, empleando un secador con una corriente de aire frío o estufa y luego se neutralizó con vapores de hidróxido de amonio; por último se revelaron las manchas pulverizando con la solución rubeánica sobre ambas caras del papel y se compararon el tamaño de las mismas con los de las muestras patrón.

El cobre se puso en evidencia por el color verde oliva que adquirió, encontrándose alejado de la línea base, con un Rf de 0,65, en cambio el níquel no fue revelado en los cromatogramas por estar fuera de los límites obtenidos en las muestras testigos.

El tiempo total empleado en las determinaciones, desde la pesada del material hasta la obtención del resultado cuantitativo, fue de aproximadamente dos horas, pudiéndose desarrollar simultáneamente diez cromatogramas.

Los límites de sensibilidad alcanzados por los autores para los

cationes cobre y níquel, empleando material corriente de laboratorio, fueron de 50 p.p.m.. Es de hacer notar que respecto del ión cobalto no fue posible detectar su existencia en las rocas de Alcaparrosa investigadas, tampoco existen datos sobre dicho catión en determinaciones efectuadas en las mismas por otros laboratorios.

En la siguiente tabla de valores, figuran los resultados obtenidos por cromatografía en el presente trabajo y a los fines de comparación se indican los datos determinados por absorción atómica en los laboratorios T. S. L. del Canadá (Quartino, Zardini y equipos de colaboradores, 1970).

TABLA DE VALORES

	Cromatografía		Absorción atómica	
	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)
I	—	100	25	100
II.....	—	810	22	808
III.....	—	415	12	400

4. REFERENCIAS ADICIONALES SOBRE LAS MUESTRAS DE LA DETERMINACION CROMATOGRAFICA (EXTRACTADO DE QUARTINO, ZARDINI Y EQUIPO DE COLABORARES, 1970)

Muestra I: Pórfiro riodacítico compuesto por plagioclasas, hornblenda y biotita.

Muestra II: Metadolerita, labor El Zapato. Muestra muy mineralizada, el sulfuro predominante es la pirita con inclusiones de calcopirita. Esta última con zonas de desmezcla de mackinawita. También se observa en menor cantidad pirrotina, calcita y magnetita.

Muestra III: Pelita de la Quebrada de Gabriel, sector sudeste de la faja amarilla. La roca está moteada por brillantes gránulos diseminados de pirrotina en algunos de los cuales hay calcopirita. La pirita más abundante que la calcopirita, asociándose blenda a ambos minerales.

5. CONCLUSIONES

De las observaciones y análisis efectuados, se deduce que el método cromatográfico es recomendable para las determinaciones de cobre en rocas, por la sencillez y rapidez de los ensayos. En cuanto al níquel y el cobalto, las cantidades contenidas en las rocas que se ensayaron, no permiten su determinación cuantitativa con precisión, juzgándose que el contenido de níquel y cobalto en las rocas se hallaba por debajo del umbral de detección con la técnica usada.

Por otra parte, con la ayuda de la cromatografía sobre el papel, es factible efectuar el dosaje a partir de sólo 1 ó 2 mg de sustancia.

En mineralogía las muestras de grano grueso bien cristalizadas, son a menudo muy raras, mientras que la mineralización microcristalina se la encuentra muy frecuentemente.

La posibilidad de trabajar sobre pequeñas cantidades de muestra, permite el estudio de cristales puros, lo que aporta mayor precisión en las determinaciones.

Las ventajas de la cromatografía son numerosas, la principal es la inherente al método que permite simultáneamente una determinación cualitativa y un dosaje cuantitativo, especialmente para el análisis de trazas de elementos. Las demás son rapidez, simplicidad y economía de los materiales que se necesitan.

En el dominio de la química mineral, las aplicaciones de la cromatografía son múltiples, entre ellas la determinación de un gran número de elementos, en materiales como minerales, rocas, suelos, sedimentos y materia orgánica.

Como apreciación del valor de los ensayos efectuados en esta primera investigación cromatográfica, en el campo de la geoquímica resulta evidente la eficiencia del método para la determinación del cobre, en muestras con un contenido en p.p.m. reducido, como es el caso de las que se analizaron.

La concordancia es prácticamente perfecta en comparación con las realizadas con el espectrógrafo de absorción atómica, lo cual pone de relieve la importancia del método cromatográfico por ser tan rápido y económico.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean dejar constancia de su agradecimiento al Dr. Bernabé J. Quartino, por haber sido el que aconsejó la conveniencia de investigar métodos cromatográficos sencillos aplicados a la Geología, además por todas las facilidades acordadas para la ejecución del trabajo.

Queda implícito también el agradecimiento al Departamento de Minería de la Provincia de San Juan, en lo que se refiere al uso de datos de las muestras.

BIBLIOGRAFIA

Agrinier, H., 1964. *Application de la chromatographie sur papier a la determination de certains éléments dans les minéraux et les roches.* C. E.A.R. 2791, France.

Quartino, B. J., Zardini, R. A. y equipo de colaboradores. 1970, *Estudio y exploración geológica de la región Barreal-Calingasta y Quebrada de la Alumbrera.* Departamento de Minería de la provincia de San Juan. Inédito.

Ritchie, A., 1964. *Chromatography in geology.* Elsevier. Amsterdan.

ANALES DE LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

LA CINETICA Y EL MECANISMO DE LA REDUCCION ELECTROQUIMICA DEL ION AMONIO DISUELTO EN DIMETILSULFOXIDO SOBRE PLATINO

Por CELSO MARTINEZ, ALEJANDRO J. ARVIA y JORGE A. WARGON

RESUMEN

La reducción electroquímica sobre platino del ión amonio disuelto como nitrato de amonio en DMSO, origina amoníaco e hidrógeno en la relación 2 a 1, Entre 25 y 44°C, la cinética de la reacción, tanto estacionaria como no estacionaria, se explica mediante un mecanismo de recombinación de átomos de hidrógeno como etapa determinante, que comprende la participación de una adsorción competitiva entre moléculas del sistema y átomos de hidrógeno.

ABSTRACT

The electrochemical reduction of ammonium ion dissolved as ammonium nitrate in DMSO on platinum yields ammonia and hydrogen at the ratio 2 : 1. In the temperature range from 25 to 44°C, the kinetics of the reaction, either under stationary and non-stationary conditions, fits a reaction mechanism which involves the participation of adsorption competition between molecules of the system and hydrogen atoms, assuming the recombination of these adatoms is rate determining.

INTRODUCCION

Entre los problemas actuales de la cinética electroquímica es importante el que se refiere a la participación del disolvente en el mecanismo de reacciones heterogéneas con transferencia de carga ([1-4]) y una de las maneras de encararlo es mediante el estudio de reacciones de electrodo en diferentes solventes.

En el presente trabajo se ha estudiado la descarga del ión amonio y reacciones conexas, empleando electrodos de platino y dimetilsulfóxido como disolvente. Como es sabido ([5]), la solubilidad de las

sales de amonio en este disolvente es muy grande comportándose como electrolitos fuertes. Por ello es posible emplear soluciones de sales de amonio en dimetilsulfóxido para realizar estudios de cinética electroquímica. El estudio de esta reacción es también de interés por la posibilidad de dar respuesta a varios interrogantes. En primer lugar saber si el radical amonio, posible intermediario de la reacción catódica, juega un papel cinético importante. En segundo lugar, la reacción prevé la formación de átomos de hidrógeno, los cuales en principio debieran comportarse en forma similar a los que se producen directamente por reducción electroquímica del ión hidrógeno solvatado. Por otra parte, los diversos productos de la descarga del amonio pueden contribuir en diferentes procesos de adsorción sobre platino, los cuales, junto con el divolvente pueden afectar apreciablemente la cinética de la reacción.

PARTE EXPERIMENTAL

El dimetilsulfóxido (DMSO), (BDH, o Fluka) contenía como principal impureza agua (0,03 %) y sustancias menos volátiles que quedaban como residuo de la destilación. Después de mantenerlo varios días en contacto con alúmina activada se destilaba repetidas veces en atmósfera de nitrógeno. La primera destilación se realizaba a presión reducida y la segunda, sobre hidruro de calcio [5-6]. Se desechaba la primera y la última fracción recogiéndose solamente entre 60 y 70 % de la cantidad inicial. Se emplearon perclorato de potasio (Carlo Erba p.a.) previamente pulverizado y secado al vacío a 120°-150° C y nitrato de amonio (Riedel de Häen A-G) secado al vacío a 55-60° C.

Las soluciones se prepararon en atmósfera de nitrógeno destilando la fracción central del solvente en un matraz aforado en el cual se habían colocado las sales previamente pesadas. Su transvase posterior a la celda electrolítica se hacía en la misma atmósfera inerte.

Las medidas de viscosidad se efectuaron con una pipeta de Cannon-Fenske. Las densidades de las soluciones se determinaron por picnometría. Se emplearon soluciones de nitrato de amonio 0,004 *M* a 0,025 *M* en perclorato de potasio 1,0 *M* como electrolito soporte, y soluciones concentradas de nitrato de amonio (1,0 *M* a 2,0 *M*).

Se realizaron experiencias con un electrodo de disco rotante en

condiciones estacionarias y no estacionarias y con electrodos estáticos y aplicando cronopotenciometría, voltametría cíclica y medidas estacionarias convencionales, a temperaturas comprendidas entre 25 y 44° C.

La celda para trabajar con un electrodo de disco de platino rotante era de vidrio Pyrex y constaba de dos compartimientos separados por una llave esmerilada. En el compartimiento mayor, con entradas para el electrodo de referencia y para el burbujeo y salidas de gases, se alojaba el electrodo rotante. Mediante una unión esmerilada esférica la celda electrolítica se unía con el sistema motor-electrodo rotante. El electrodo de trabajo era un pequeño cilindro de platino de calidad espectroscópica de 3 mm de diámetro, centrado y soldado dentro de un tubo de vidrio de 12 mm de diámetro. El disco de vidrio-platino se pulía a espejo con alúmina de distintos tamaños de grano. El contraelectrodo era una chapa de platino cuya área era unas 500 veces la del electrodo de trabajo. Las medidas se hicieron en este caso con un circuito potenciostático. El montaje del electrodo y sus circuitos de control fueron descriptos en otro publicación ([7]).

La celda usada en cronopotenciometría constaba de un compartimiento anódico y otro catódico, separados por una placa de vidrio fritada. El compartimiento del electrodo de referencia se conectaba con el del electrodo de trabajo mediante un tubo semicapilar. El electrodo de trabajo era una placa de platino de 0,406 mm de diámetro colocada a presión dentro de una cavidad practicada en una barra de teflon. Su diseño se aproximaba a las condiciones de aplicación de la ecuación de difusión lineal semi-infinita. El contraelectrodo era una chapa de platino de 3 cm^2. Las medidas se efectuaron en condiciones galvanostáticas. La celda y electrodo empleados en la voltametría cíclica eran los mismos que fueron utilizados en cronopotenciometría.

Una vez colocada la solución en la celda, se hacía pasar nitrógeno para arrastrar el oxígeno disuelto. Después de cada registro se pasaba nuevamente nitrógeno durante 2-3 minutos, se dejaba el sistema en reposo otros 3 minutos y luego se procedía a realizar la experiencia siguiente. El circuito electrónico correspondiente fue descripto en una publicación reciente ([8]).

Los primeros registros corriente/potencial se efectuaron con un electrodo de disco rotante. Cuando se intentaron hacer medidas

potenciostáticas se observó una continua disminución de la corriente dentro de los primeros minutos. Se prefirieron realizar entonces experiencias galvanostáticas, leyendo el potencial a distintos tiempos desde la aplicación del pulso de corriente, empleando en cada experiencia un electrodo recientemente pulido. Las lecturas del potencial se hicieron transcurridos 1, 5 ó 10 minutos desde la conexión de la corriente.

Con la misma celda electrolítica se registraron curvas de descenso del potencial del electrodo de trabajo cuando se interrumpía la electrólisis y también su crecimiento cuando se aplicaba un pulso de corriente constante.

Se utilizaron tres electrodos de referencia: i) $Ag/AgCl/Cl^-$ (DMSO); ii) Ag/Ag^+ (DMSO); iii) calomel acuoso saturado. El primero de ellos presentaba inconvenientes por la solubilidad relativamente alta del cloruro de plata en dimetilsulfóxido ([5]). Para expresar los potenciales leídos con la referencia ii) a la referencia iii) hay que sumarles 0,400 V.

RESULTADOS

Experiencias preliminares

Para conocer el comportamiento general de la reducción catódica del ión amonio disuelto en DMSO se preparó una solución de nitrato de amonio 1 *M* que se electrolizó potenciostáticamente, en reposo, en una celda convencional con electrodos de platino brillante y un electrodo de referencia de $Ag/AgCl/Cl^-$ (DMSO). No se observó un potencial de reposo estable en el sistema ni antes ni después de la electrólisis. Hasta 0.6 V más negativo que el potencial de reposo la corriente que circulaba era menor que 1-2 μA. A un potencial fijo aún más negativo, la corriente aumentaba apreciablemente, disminuyendo luego con el tiempo y estabilizándose solamente después de transcurridos unos 30 minutos. Por encima de 100 $\mu A/cm^2$ se observa un franco desprendimiento de gases y después de algún tiempo se apreciaba un fuerte olor a amoníaco en la celda. El espectro infrarrojo del gas extraído de la celda correspondía principalmente a amoníaco, mostraba pequeñas cantidades de sulfuro de dimetilo y, en muy pequeña cantidad, por lo menos otro compuesto no identificado.

Independientemente, se identificó hidrógeno en cantidad apreciable. Después de 24 horas de electrólisis la solución del compartimiento catódico adquiría un color amarillento.

Eficiencia de corriente

Para determinar la eficiencia de corriente los gases producidos durante la electrólisis se arrastraban con una corriente de nitrógeno y se pasaban primeramente por dos trampas con solución de ácido sulfúrico valorada, para retener el amoníaco. Luego los gases restantes, pasados a través de una trampa sumergida en aire líquido, circulaban por un horno de cuarzo conteniendo óxido cúprico a 450-460° C, transformándose el hidrógeno en agua que era retenida en un tubo en U conteniendo anhidrona, previamente tarado. La cantidad de electricidad puesta en juego se determinó con un coulombímetro de plata intercalado en el circuito eléctrico. Los resultados se muestran en la tabla 1. En base a la reacción catódica total expresada por:

$$NH^+_4 + e = \frac{1}{2} H_2 + NH_3 \qquad (I)$$

la eficiencia de corriente para la formación de hidrógeno fue cercana a 100 %. Para el amoníaco, si se la calculaba por la cantidad de ácido neutralizado, resultaba menor que la esperada, debido a la alta solubilidad del amoníaco en el DMSO (6). Por ello se determinó la alcalinidad residual debida al amoníaco retenido en una

TABLA 1

Eficiencia de corriente

Solución : NH_4NO_3 2,0 *M*

T °C	% H_2	% NH_3
25	104,0	—
25	98,6	—
ambiente	95,1	67,7 *
44	93,0	94,3
44	—	105,0

* Llave semi-abierta entre los compartimientos de la celda.

porción de la solución del comportamiento catódico. Sumando la cantidad retenida a la neutralizada en el ácido, el rendimiento alcanzó lo esperado de acuerdo con (I). La ecuación (I) representa entonces la reacción principal que se produce en el cátodo de platino.

Curvas corriente/potencial obtenidas con el electrodo de disco rotatorio

La figura 1 presenta tres curvas de polarización obtenidas fijando el potencial catódico con respecto a un electrodo de referencia $Ag/AgCl/Cl^-$ (DMSO), leyendo la corriente a un tiempo prefijado. Las curvas se obtuvieron con polarización catódica creciente y decreciente observándose una marcada histéresis. A pesar de ello existe una corriente límite reproducible, si el tiempo entre lecturas de corriente no es mayor de 2 minutos. La figura 2 muestra curvas de polarización obtenidas leyendo la corriente a los 30 segundos. En todos los casos la corriente límite aumenta linealmente con la raíz caudrada de la velocidad de rotación y con la concentración de nitrato de amonio (figs. 3 y 4). La tabla 2 contiene el coeficiente experimental de difusión, D, del ión amonio calculado con la ecuación de Newman [9] para un proceso electroquímico sobre un electrodo de disco rotatorio controlado por difusión convectiva, la relación $D\eta/T$, siendo η el coeficiente de viscosidad de la solución y T la temperatura absoluta y, finalmente, el radio solvodinámico del ión amonio, r_s. Las figuras 5 y 6 son representaciones de Arrhenius para la corriente límite catódica y el coeficiente de difusión

TABLA 2

T °C	C *M*	$D \times 10^6$ cm^2/s	$D\eta/T$ g cm/s^2°K	r_s Å
25	0,004	2,60	3,82	1,92
30	»	2,97	3,80	1,93
36	»	3,53	3,84	1,91
44	»	4,15	3,74	1,96
30	0,024	3,03	3,91	1,87
36	»	3,55	3,94	1,86
44	»	4,22	3,85	1,90

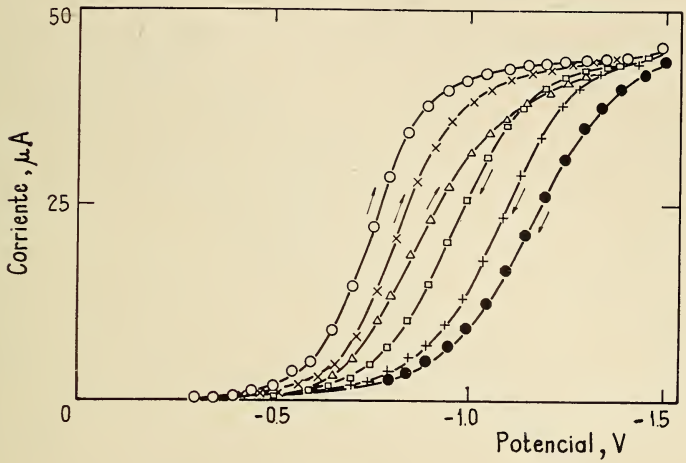


Fig. 1. — Curvas de polarización catódicas potenciostáticas con electrodo de disco rotatorio de P*t*, a 450 rpm. Solución NH_4NO_3 0,0045 *M* + electrolito soporte, 30°C, referencia Ag/AgCl/Cl^-(DMSO) ; área del cátodo 0,07 cm². Lecturas de la corriente a los 30 s (○, □) ; 1 m (×, +) : 2 m (△, ●). Las flechas indican el sentido de cada experiencia.

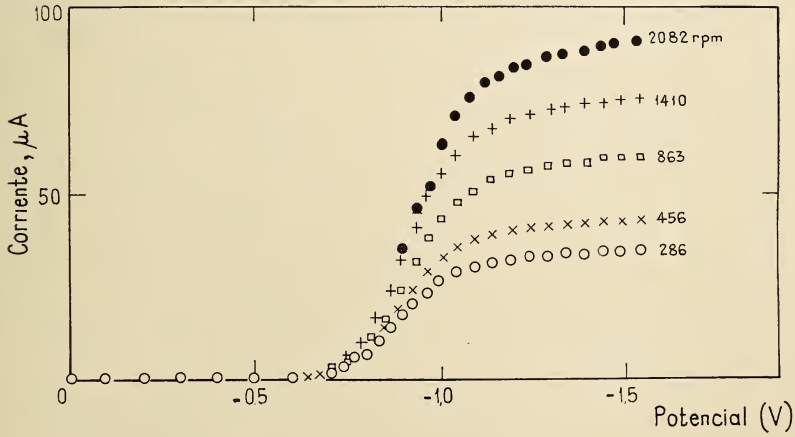


Fig. 2. — Curvas de polarización catódicas potenciostáticas con electrodo de disco rotatorio de P*t* a diferentes velocidades de rotación. Solución NH_4NO_3 0,0040 *M* + electrolito soporte, 30°C, referencia Ag/AgCl/Cl^-(DMSO), área del cátodo 0,07 cm². Lecturas cada 30 s.

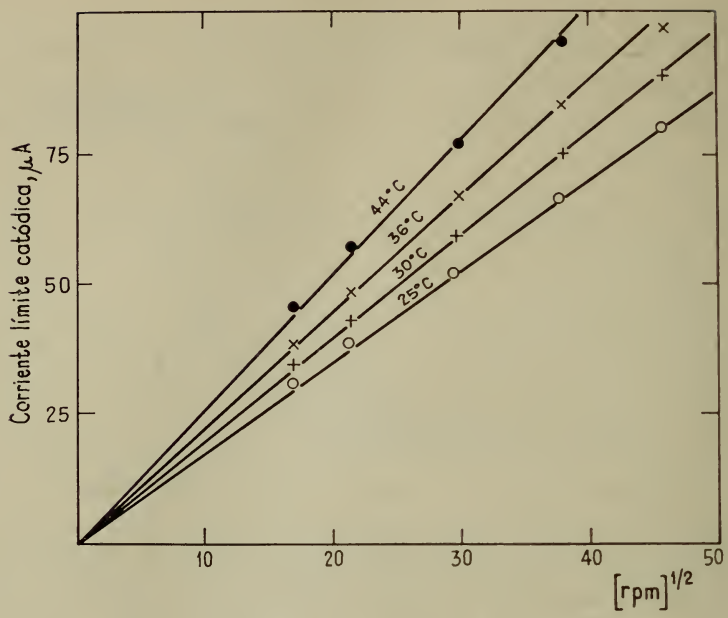


Fig. 3. — Dependencia de la corriente límite catódica con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación. Solución 0,0040 *M* + electrolito soporte a diferentes temperaturas.

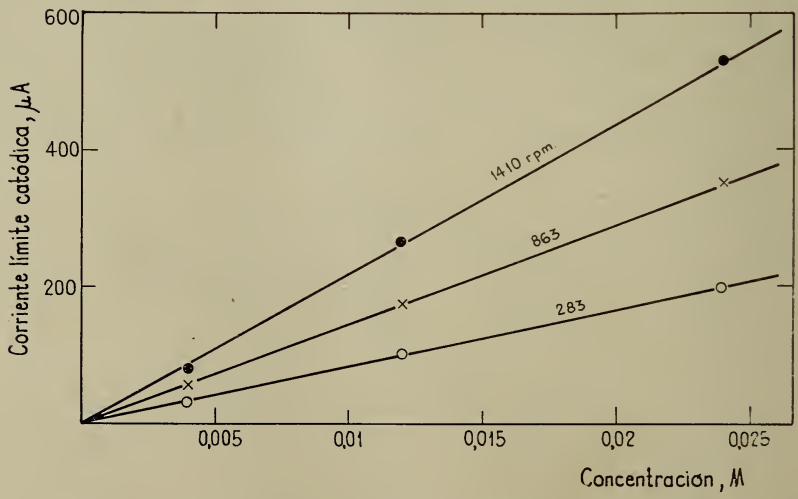


Fig. 4 — Dependencia de la corriente límite catódica con la concentración de nitrato de amonio, a diferentes velocidades de rotación y 25°C

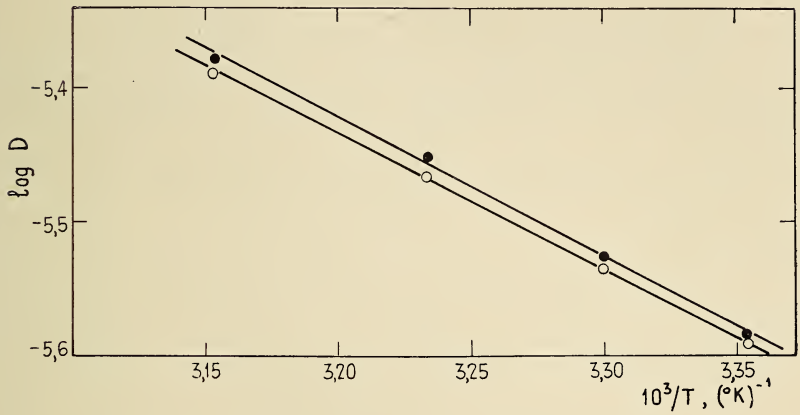


Fig. 5. — Representación de Arrhenius para el coeficiente de difusión calculado con la ecuación de Levich (○) y con la ecuación de Newman (●). Solución NH_4NO_3 0,0040 *M* + electrolito soporte.

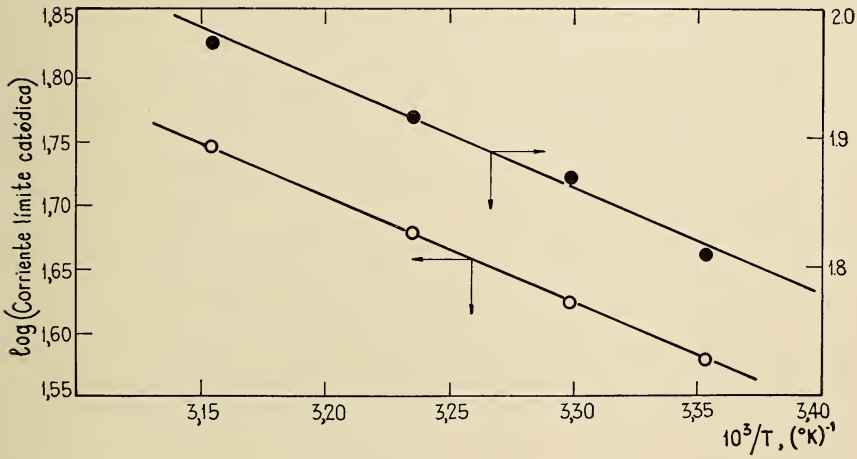


Fig. 6. — Representación de Arrhenius para la corriente límite catódica leída a 455 rpm (○) y 1410 rpm (●) ; solución NH_4NO_3 0,004 *M* + electrolito soporte

respectivamente. Las energías experimentales de activación del proceso de transporte, del flujo viscoso y de la difusión ($\Delta E_t^{\neq}$, $\Delta E_v^{\neq}$ y $\Delta E_D^{\neq}$) se muestran en la tabla 3. $(\Delta E^{\neq})_{teor}$ ha sido calculado con $\Delta E_v^{\neq}$ y $\Delta E_D^{\neq}$, en base a la ecuación de Levich (9) para el electrodo de disco rotatorio. La coincidencia entre $\Delta E_t^{\neq}$ y $(\Delta E^{\neq})_{teor}$ es muy buena.

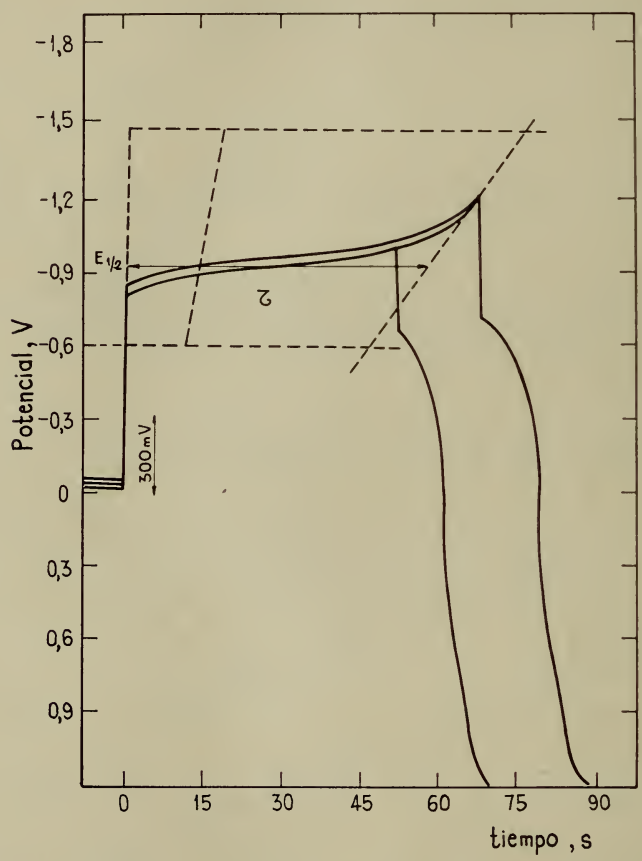


Fig. 7. -- Respuesta del potencial del electrodo (0,13 cm²) a un pulso de corriente constante (43 μ A) catódico seguido de uno anódico. Solución NH_4NO_3 0,01275 *M* + electrolito soporte ; 44°C. Referencia electrodo de calomel saturado acuoso.

Cronopotenciometría

La figura 7 muestra un típica curva potencial/tiempo, utilizando como referencia un electrodo de calomel saturado. Durante el pulso de corriente catódico se observa un solo tiempo de transición (τ), mientras que durante el pulso anódico aparecen dos (τ' y τ'')

TABLA 3

Energías de activación para los procesos difusional y viscoso

C *M*	$\Delta E_D^{\neq}$ cal/mol	$\Delta E_\nu^{\neq}$ cal/mol	$\Delta E_{(exp.)}^{\neq}$ cal/mol	$\Delta E_{(teor.)}^{\neq}$ cal/mol
0,024	4.515	—4.026	3.417	3.681
0,004	4.713	—4.057	3.889	3.818

TABLA 4

Datos obtenidos cronopotenciométricamente *

I μA	τ s	τ' s	τ/τ'	$I\tau^{1/2}$ μA . $s^{1/2}$	$(E_{1/2})_c$ mV	$(E_{1/2})_{a,1}$ mV	$D \times 10^6$ cm^2/s
$1{,}275 \times 10^{-2}$ *M* $NH_4NO_3 + KClO_4$ 1 *M* ; 25° C							
31	63,00	12,75	4,94	248	—989	—730	3,04
46,2	27,96	7,08	3,95	244	—1003	—701	2,99
50,0	24,00	6,18	3,88	245	—987	—703	2,99
62,0	15,48	3,90	3,97	244	—1002	—670	2,99
88,5	7,41	1,95	3,80	241	—1013	—618	—
$1{,}275 \times 10^{-2}$ *M* $NH_4NO_3 + KClO_4$ 1 *M* ; 44° C							
43	58,05	8,85	6,56	328	—926	—591	5,38
50	41,25	6,00	6,87	321	—943	—545	5,17
61	28,68	4,26	6,73	327	—955	—547	5,35
74	19,68	3,42	6,75	328	—962	—541	5,41
90	13,20	2,88	4,58	327	—973	—573	5,36

* Area del electrodo de trabajo : 0,1295 cm^2.
Electrodo de referencia : calomel saturado acuoso.

siendo $\tau' > \tau''$. Los tiempos de transición se determinaron según Delahay ([10]). Tanto τ' como τ'' se producen aunque el pulso anódico se aplique antes de completarse τ. La corriente utilizada, I, los tiempos de transición, el cociente τ/τ', el producto $I\,\tau^{1/2}$, el potencial de media onda catódico, $(E_{1/2})_c$ el potencial de media onda anódico, $(E_{1/2})_a$ correspondiente a τ' y el coeficiente de difusión se muestran en la tabla 4. Este último se calculó con la ecuación de Sand ([10]).

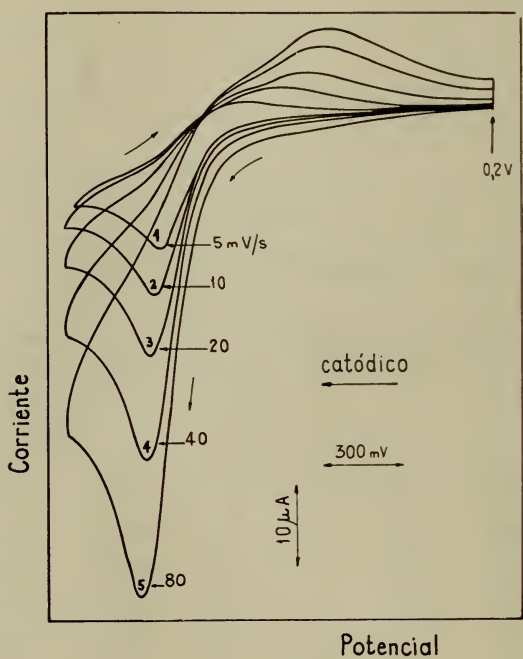


Fig. 8. — Voltagrama obtenido con solución de NH_4NO_3 0,004 M + electrolito soporte a 44°C, y diferentes velocidades de barrido del potencial. Electrodo de Pt (0,13 cm²). Electrodo de referencia : calomel saturado acuoso.

El producto $I\,\tau^{1/2}$ es razonablemente constante, dentro del error experimental, e independiente de las condiciones de trabajo. El coeficiente de difusión coincide razonablemente bien con el determinado por medio del electrodo de disco rotatorio. Los potenciales de media onda de los procesos catódico y anódico difieren apreciablemente y su diferencia depende de la magnitud del pulso de corriente.

Voltametría cíclica

Las figuras 8 y 9 muestran curvas corriente/potencial registradas entre 0,2 y —1,35 V y entre 0,6 y —1,35 V, a velocidades de barrido del potencial comprendidas entre 5 y 120 mV/s. Los registros de las figuras están enumerados en el orden en que fueron obtenidos. Se observa un pico de corriente catódica, ubicado según

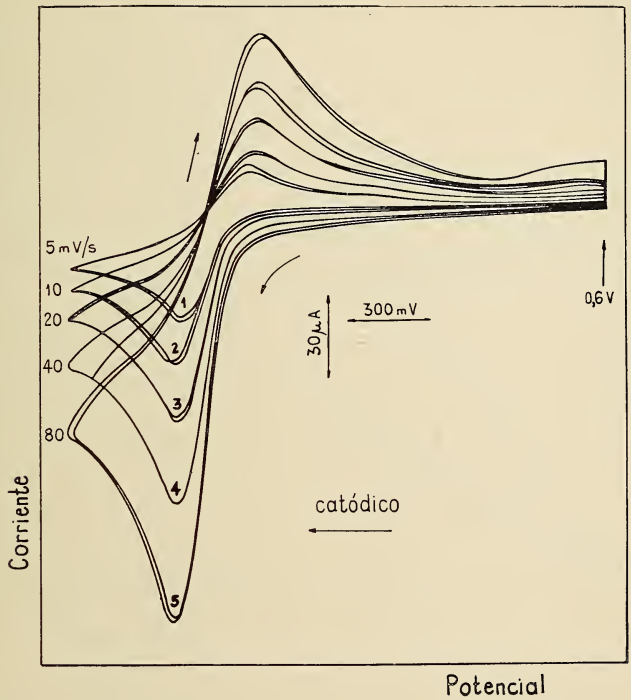


Fig. 9. — Voltagramas obtenidos con solución de NH_4NO_3 0,01275 *M* + electrolito soporte a 25°C y diferentes velocidades de barrido del potencial sobre P*t* (0,13 cm²). Electrodo de referencia : calomel saturado acuoso.

la velocidad del barrido y temperatura elegida, entre —1,0 y —1,15 V. En el hemiciclo anódico aparece un pico ancho de corriente anódica, ubicado entre —0,7 y —0,68 V, el cual, a concentraciones bajas y velocidades de barrido bajas, no está bien definido (fig. 8). En cambio a velocidades más altas, la zona de corriente anódica aparece formada por la superposición de dos máximos. A 44° C, predomina el pico de corriente anódica ubicado a potenciales más positivos, mientras que a temperatura más baja

predomina el pico de corriente anódica ubicado hacia potenciales más negativos. Después de los máximos de corriente, la corriente residual es apreciablemente alta, tediendo a otro pico de corriente anódica en la zona de 0,6 V aproximadamente.

La altura del pico de corriente catódica, varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, v, aunque a valores

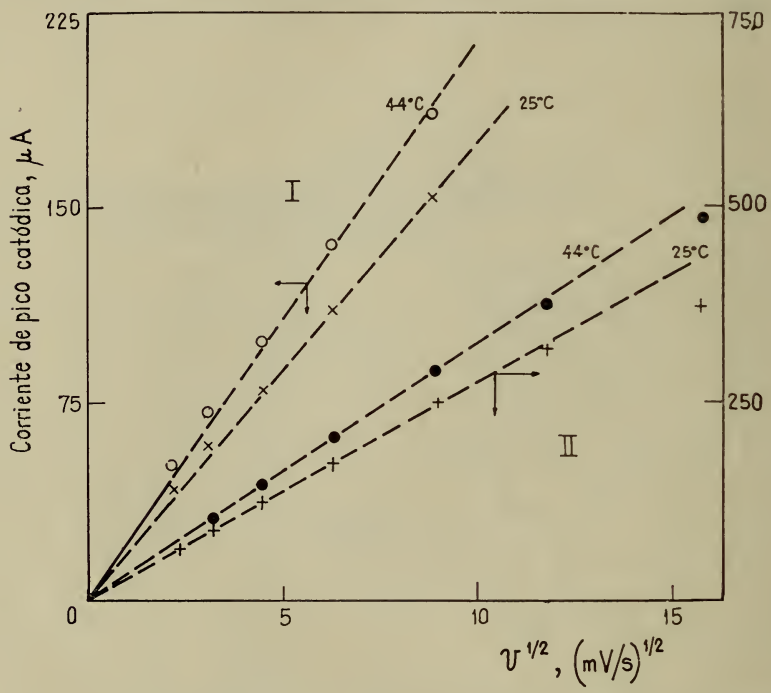


Fig. 10. — Dependencia de la altura del pico de corriente catódica con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial; electrodo de Pt (0,13 cm²). I) NH_4NO_3 0.01275 *M* + electrolito soporte. II) NH_4NO_3 0,024 *M* + electrolito soporte. Electrodo de referencia: calomel saturado acuoso.

mayores de 80 mV/seg, se produce un apartamiento de la relación mencionada (fig. 10).

Los registros corriente/potencial obtenidos por voltametría cíclica repetitiva, muestran un decrecimiento de la altura del pico de corriente catódica en los ciclos subsiguientes (del orden del 20 % en el quinto barrido). En cambio la altura del pico de corriente anódica varía muy poco, pero se desplaza hacia potenciales más anódicos en los sucesivos barridos.

En la figura 11 se muestra una serie de experiencias comenza-

das a un potencial de +1 V y barriendo hacia zonas catódicas, hasta −1,4 V. El hemiciclo anódico muestra, además de los dos picos mencionados, un tercero en la zona de 0,3 V. La corriente que aparece en la región de 0,9 V se debe al electrolito soporte,

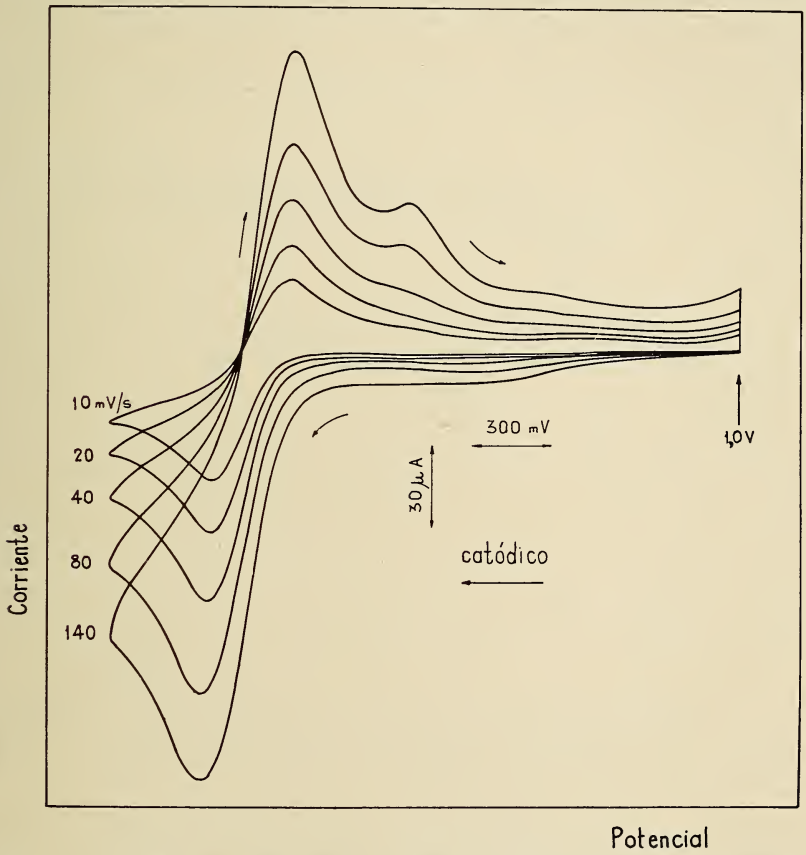


Fig. 11. — Voltagramas obtenidos con solución de NH_4NO_3 0,01275 *M* + electrolito soporte a 25°C y diferentes velocidades de barrido del potencial sobre P*t* (0,13 cm²). Electrodo de referencia : calomel saturado acuoso.

evidenciada por los blancos correspondientes. La corriente residual máxima, en la zona donde se definen los picos de corriente, no supera 5 μA.

La influencia de la naturaleza de la superficie del electrodo

Los voltagramas obtenidos con electrodos de oro cambian fundamentalmente, con respecto a los obtenidos sobre platino. En lu-

gar del pico de corriente catódica antes mencionado, resultan dos picos de corriente catódica superpuestos (fig. 12). No se observan los picos de corriente anódica, tales como los descriptos con electrodos de platino, sino uno en la zona de 0,8 V. Estas experiencias demuestran en forma concluyente el efecto de la naturaleza del electrodo en la reacción.

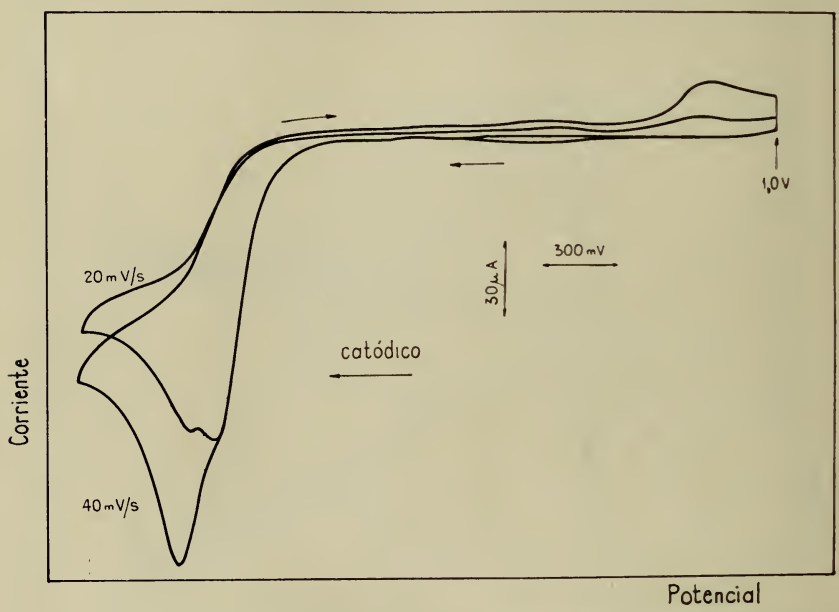


Fig. 12. — Voltagramas obtenidos con solución de NH_4NO_3 0,01275 *M* + electrolito soporte a 25°C y diferentes velocidades de barrido del potencial sobre Au (0,13 cm²). Electrodo de referencia : calomel saturado acuoso.

La influencia de los productos de reacción.

Se registraron voltagramas de soluciones con electrolito soporte, en un caso con el agregado de amoníaco en diferentes concentraciones y, en otro, saturándolas con gas hidrógeno. La figura 13 muestra un voltagrama en presencia de amoníaco extendido desde −0,4 hasta 1,95 V registrada a 100 mV/s. El voltagrama correspondiente a la solución lavada con nitrógeno durante media hora muestra, tanto en su parte anódica como catódica, las características descriptas anteriormente para las soluciones sin amoníaco. En cambio el voltagrama obtenido barriendo desde −0,4 hasta 0,975 V después de 10 minutos de reposo de la experiencia anterior, muestra

un pico de corriente anódica muy ancho en la región de potenciales negativos. En el hemiciclo catódico, que se extiende hasta —1,975 V, se observa el pico de corriente catódica relacionado con la descarga del ión amonio, aunque algo incrementado con respecto

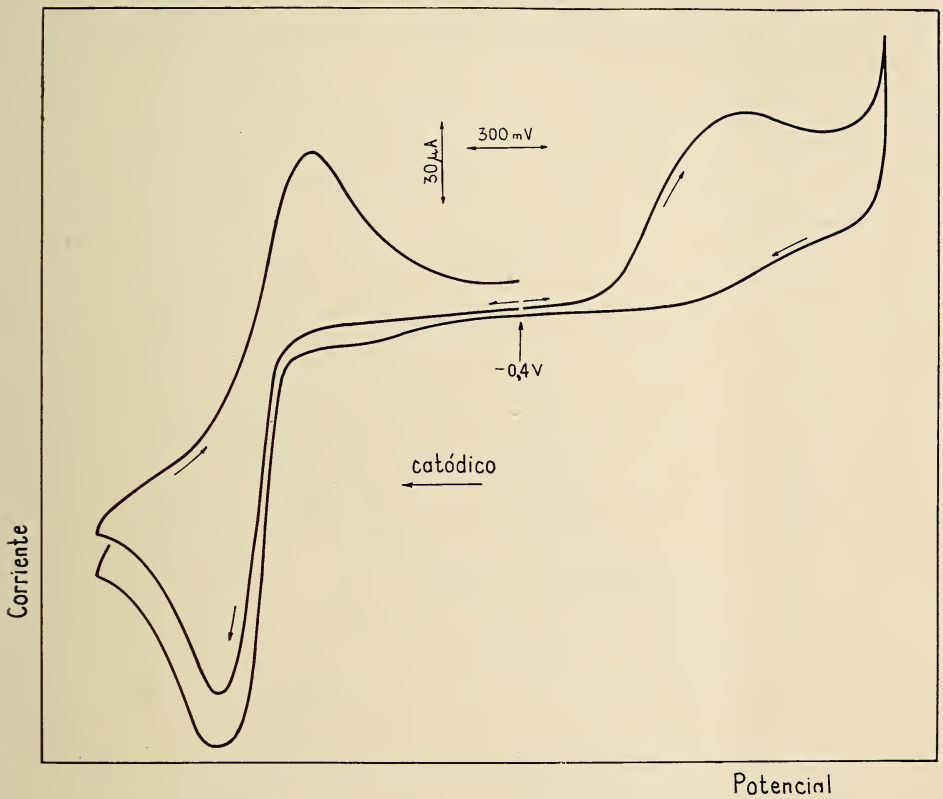


Fig. 13. — Voltagramas obtenidos con solución de NH_4NO_3 0,012 *M* + NH_3 0,00475 *M* + electrolito soporte a 100 mV/s, 25°C, electrodo de P*t* (0,13 cm²). 1) Después de pasar nitrógeno 30 m, comenzando el barrido desde — 0,4 V hacia la región catódica. 2) Después de 10 m de reposo, comenzando el barrido hacia la región anódica. Electrodo de referencia Ag/Ag+(DMSO). Potencial de reposo —0,260 V.

al del anterior registro. Se observa también a potenciales menos catódicos que los correspondiente a la descarga del ión amonio, una pequeña corriente límite catódica, que disminuye al pasar nitrógeno por la solución. La figura 14 muestra voltagramas registrados a distintas velocidades de barrido, para una solución de amoníaco 0,00766 *M* en perclorato de potasio 1 *M*. La altura del pico de corriente anódica varía linealmente con la raíz cuadrada

de la velocidad de barrido y con la concentración de amoníaco, esto último, por lo menos a concentraciones bajas (fig. 15). A concentraciones altas de amoníaco, los voltagramas no definen picos de corriente, sino corriente límites. De las experiencias con agregado de amoníaco, se concluye que el pico de corriente anódica observado a +0,8 V (vs. ECS) (figs. 13 y 14) corresponde a la oxidación del amoníaco.

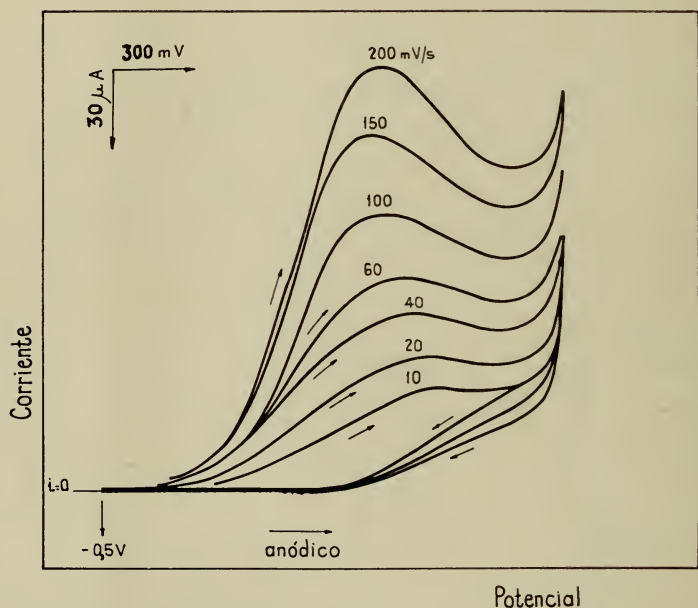


Fig. 14. — Voltagramas obtenidos con solución de NH_3 0.00766 *M* + electrolito soporte a 25°C sobre P*t*, a diferentes velocidades de barrido del potencial. Electrodo de referencia Ag/Ag+(DMSO).

Para estudiar la reacción de oxidación del hidrógeno, se registraron voltagramas de soluciones de cloruro de hidrógeno disuelto en DMSO con electrolito soporte (fig. 16). Los voltagramas presentan un pico de corriente catódica muy bien definido, correspondiente a la descarga del ión hidrógeno solvatado. La altura del pico de corriente varía también linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. En el hemiciclo anódico, aparece un pico de corriente localizado en 0,24 V (vs. ECS), el cual probablemente se relaciona con la oxidación del hidrógeno. Para que esta afirmación sea correcta, debe descartarse la interferencia de la descarga

anódica del ión cloruro. La figura 17 muestra registros obtenidos a concentraciones diferentes del cloruro y a velocidades de barrido comprendidas entre 20 y 400 mV/seg. La altura del pico de corriente anódica, ubicado entre 0,555 y 0,650 V crece con la velocidad de barrido y con la concentración de haluro.

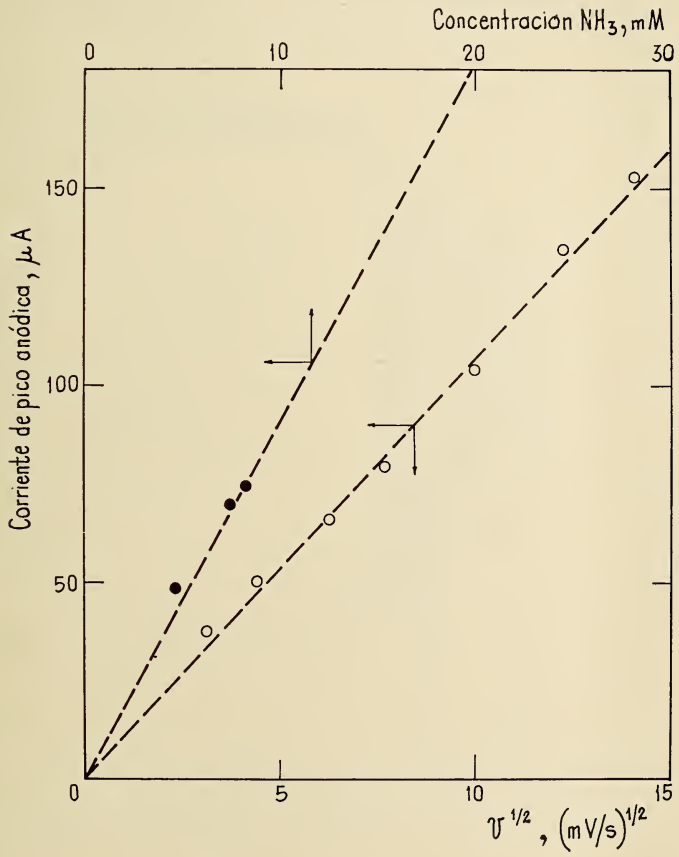


Fig. 15. — Dependencia de la altura del pico de corriente anódica para la oxidación del amoníaco con la concentración del mismo y con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. 25°C.

En consecuencia, la oxidación del hidrógeno, no ocurre en la zona del potencial de descarga del ión cloruro. Por lo tanto los dos picos anódicos ubicados entre —0,7 y —0,3 V (fig. 11), están relacionados con la oxidación del hidrógeno.

La curva estacionaria corriente/potencial y la curva corriente/potencial a "tiempo cero"

La figura 18 muestra relaciones semilogarítmicas entre el potencial y la corriente obtenidas galvanostáticamente, leyendo el potencial a un determinado tiempo a partir de la aplicación del pulso

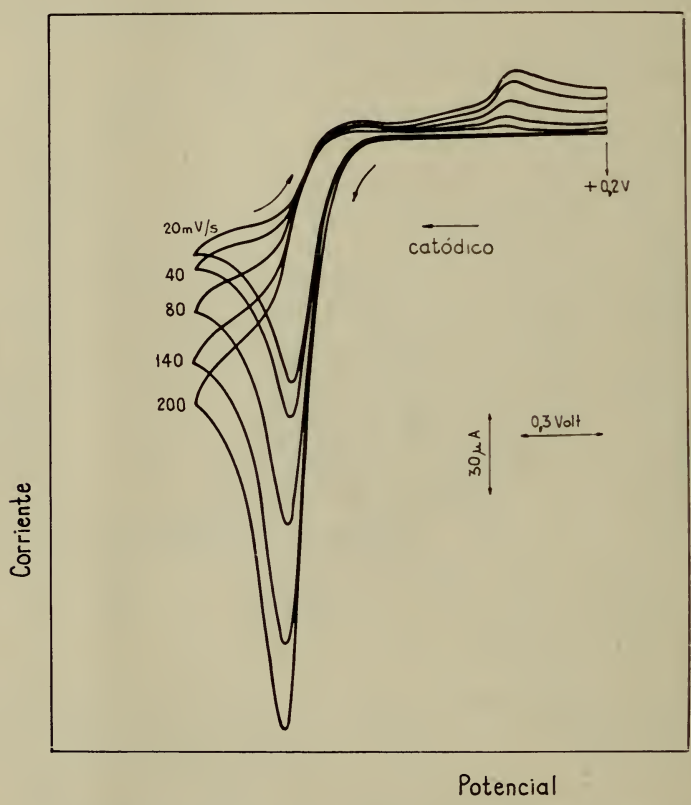


Fig. 16. — Voltagramas obtenidos con solución de HCl 0,0123 *M*, a 34,2°C sobre Pt (0,13 cm²), a diferentes velocidades de barrido del potencial. Electrodo de referencia Ag/Ag+(DMSO). Potencial de reposo —0,180 V.

de corriente. Las pendientes de las rectas de Tafel crecen considerablemente con el tiempo de lectura tendiendo, para tiempos cortos, al valor —120 mV/decada.

Con el objeto de eliminar cualquier efecto de polarización óhmica se obtuvieron curvas corriente/potencial a "tiempo cero" (11), registrando para ello la variación de potencial en el tiempo y extrapolando el valor de aquel a $t = 0$. Con estos datos se construye-

ron gráficos E/log I, a $t = 0$ (fig. 19), originando rectas de Tafel con pendientes de -125 mV/decada.

A potencial constante la corriente se estabiliza luego de 30 minutos, haciendo entonces posible la obtención de curvas de polarización por lectura directa (fig. 20). La pendiente de Tafel en este caso es muy cercana a $-2{,}3(2RT/F)$ V/decada. La energía de acti-

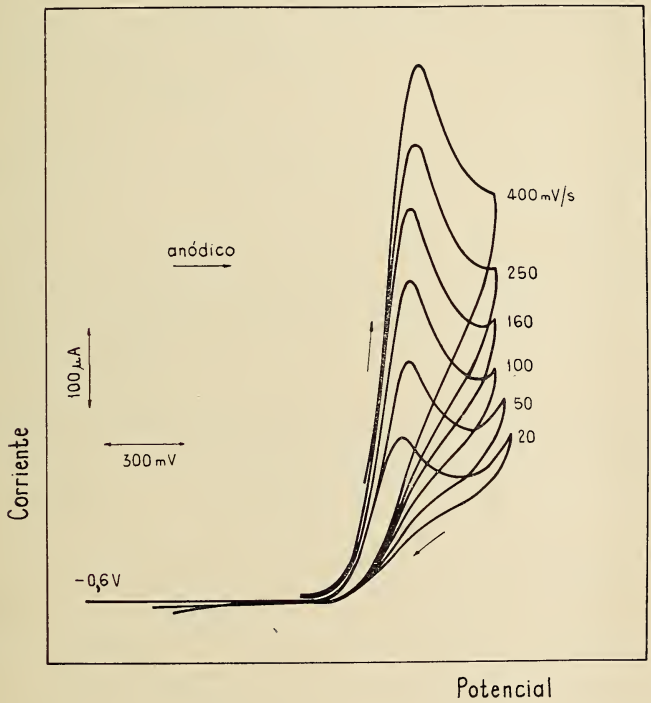


Fig. 17. — Voltagramas obtenidos con solución de HCl 0,085 M + electrolito soporte a 34,3°C, con electrodos de Pt (0,13 cm²) a diferentes velocidades de barrido del potencial. Electrodo de referencia : Ag/Ag+(DMSO). Potencial de reposo —0.100 V

vación aparente del proceso catódico, entre $-1{,}00$ y $-1{,}12$ V, es $11{,}5 \pm 2{,}0$ Kcal/mol. En la región de Tafel, a potencial constante, las curvas de polarización no muestran en ningún caso una dependencia apreciable con la concentración del ión amonio ni con la de amoníaco, dentro de la reproducibilidad de los resultados.

En las representaciones de Tafel se empleó el potencial leído corregido por el sobrepotencial óhmico. La resistencia seudo-óhmica se midió en la forma indicada anteriormente ([12]).

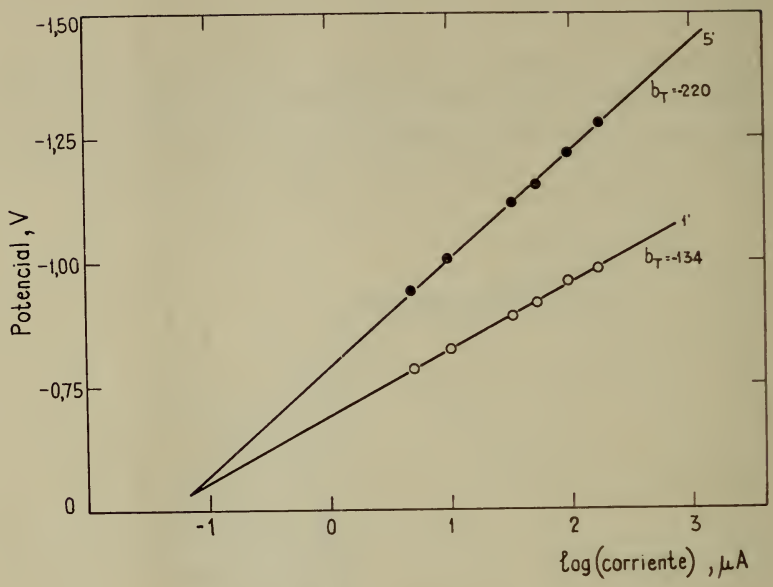


Fig. 18. — Representación de Tafel con datos leídos a diferentes intervalos. (○) aguardando 1 m ; ● aguardando 5 m. Las pendientes de Tafel se indican en la figura. Solución NH_4NO_3 1 *M*, 25°C.

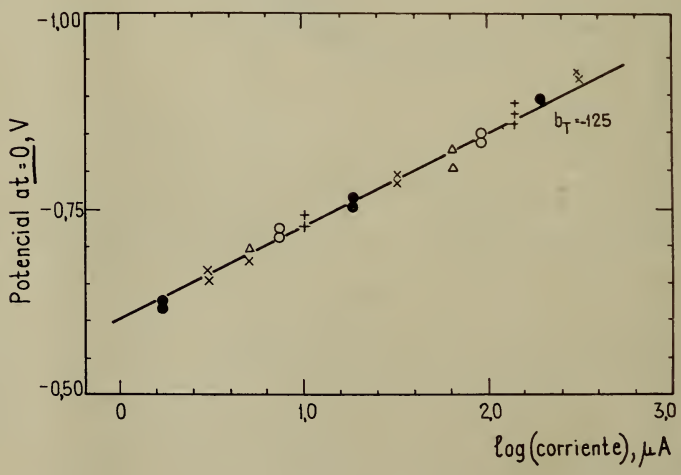


Fig. 19. — Representación de Tafel con datos de experiencias galvanostáticas leyendo el potencial *a* t = 0;25°C. Electrodo de P*t* (0,13 cm²). La pendiente de Tafel se indica en la figura. Electrodo de referencia : Ag/Ag+(DMSO).

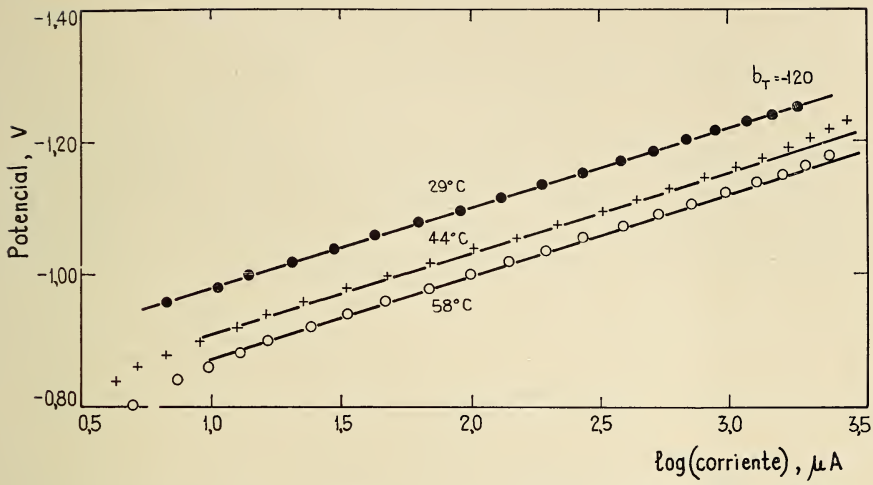


Fig. 20. — Representación de Tafel con datos de experiencias galvanostáticas a distintas temperaturas. Electrodo de P*t* (0,13 cm²). Lecturas a $t \rightarrow \infty$. Solución NH_4NO_3 1,583 *M*. Electrodo de referencia : Ag/Ag+(DMSO).

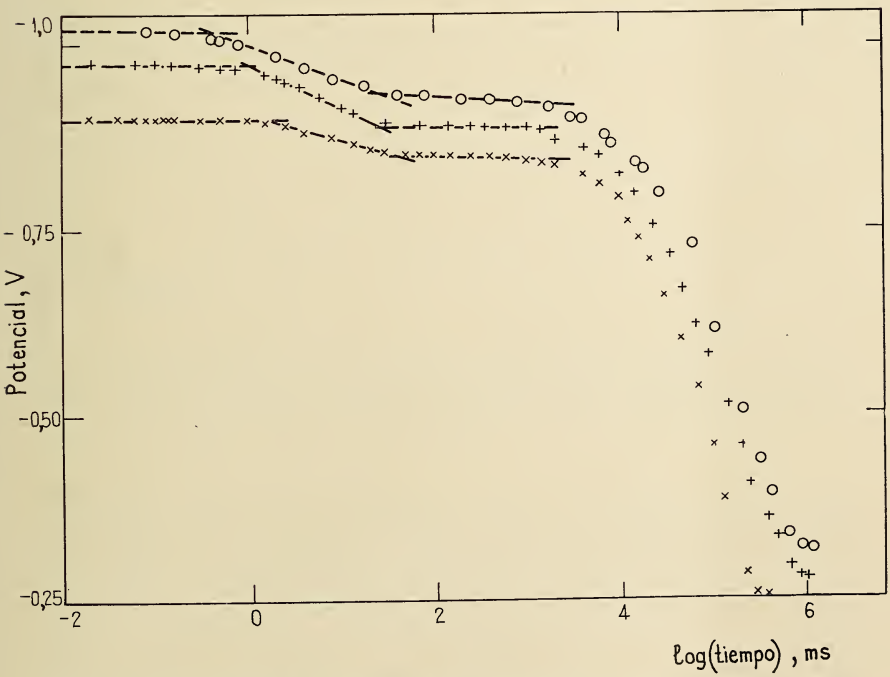


Fig. 21. — Representación semilogarítmica del descenso del sobrepotencial catódico. Electrodo de P*t* estático 0,303 cm², tratamiento i) a vii). Solución NH_4NO_3 1 *M* 34,4°C. Electrodo de referencia : calomel saturado acuoso. Corriente a $t = 0$: (○) 215 ; (+) 85,2 ; (×) 31 μ A.

El descenso del potencia catódico cuando se interrumpe la corriente

a) Experiencias con electrodo estático

En la figura 21, se muestran tres curvas de descenso del potencial catódico obtenidas con un electrodo previamente tratado de la siguiente forma: i) sumergido 5 minutos en una mezcla caliente de 3 vol HCl 12 N + 1 vol HNO_3 16 N + 4 vol H_2O; ii) sumergido en HNO_3 a 70-80° C durante 10 minutos; iii) lavado con agua des-

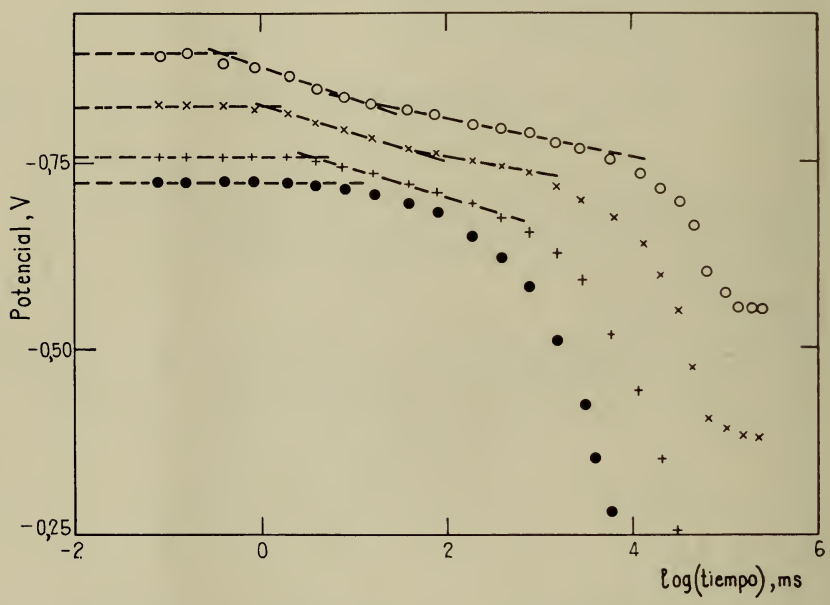


Fig. 22. — Representación semilogarítmica del descenso del sobrepotencial catódico. Electrodo de P*t* estático 0,303 cm², tratamiento ii) a vii). Solución NH_4NO_3 1 *M*. 34,4°C. Electrodo de referencia: calomel saturado acuoso. Corriente a $t = 0$: (○) 238,5; (×) 86,3; (+) 31: (●) 14,4 μ A.

tilada; iv) catodizado durante 10 minutos con franco desprendimiento de hidrógeno en H_2SO_4 0,1 *M*; v) lavado con agua destilada vi) sumergido 5 minutos en DMSO y, finalmente, vii) puesto en contacto con la solución en la celda de medida. Después del tratamiento i) el platino se atacaba parcialmente mostrando una superficie rugosa. Una vez comenzada la electrólisis la corriente se estabilizaba después de unos 40 a 50 minutos. La demora era mayor con electrodos tratados que con electrodos brillantes. Alcanzada una corriente estable, se registraba fotográficamente una curva potencial/

tiempo cada 3-4 minutos. Tomando los potenciales de corte y las corrientes correspondientes se obtuvo una recta de Tafel que se extiende hasta —0,850 V. Las pendientes de descenso ($b_d = \Delta E/\Delta \log t$) están comprendidas entre 30 y 35 mV/decada.

La figura 22 muestra representaciones semilogarítmicas de curvas de descenso, obtenidas en la misma forma que las de la figura 21, pero con electrodos que no fueron tratados con agua regia. El tratamiento de los mismos comenzó en el punto ii). En estas

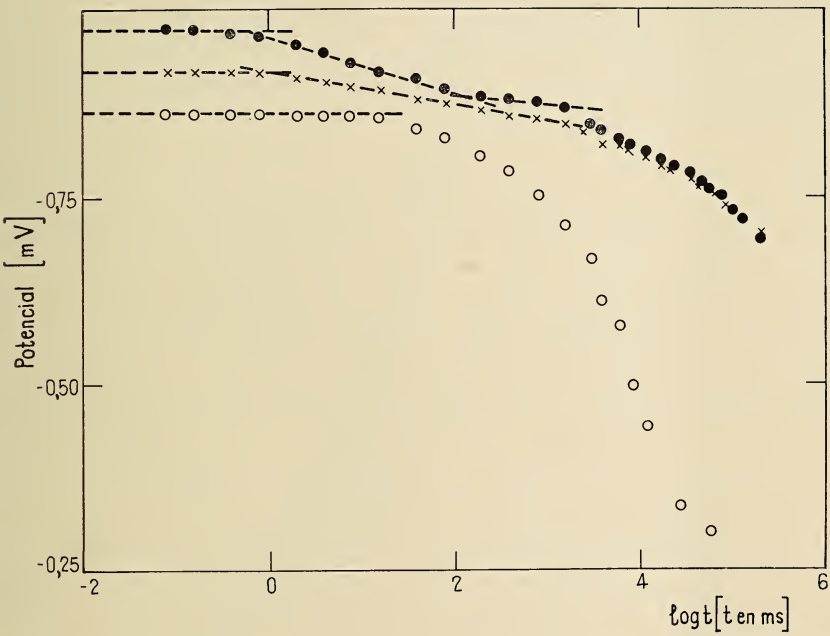


Fig. 23. — Representación semilogarítmica del descenso del sobrepotencial catódico. Electrodo de P*t* estático 0,303 cm², tratamiento ii) a vii). Solución NH_4NO_3 2 *M* + NH_3 0,5 *M* + H_2. Electrodo de referencia: calomel acuoso. Corriente a $t = 0$: (●) 262; (×) 88,5; (○) 37,0 μ A.

condiciones el electrodo quedaba pulido y la corriente se estabilizaba después de 30 minutos. Curvas obtenidas a la misma corriente muestran un desplazamiento en la escala de potencial que es mayor a tiempos largos. El potencial cae más lentamente a tiempos largos cuando previamente se electrolizó la solución un cierto tiempo, como si los productos acumulados tuvieran algún efecto. Las pendientes de las porciones rectas del diagrama E/logt están comprendidas entre 36 y 40 mV/decada.

En la figura 23 se representan tres curvas de descenso en escala semilogarítmica obtenidas con soluciones de nitrato de amonio adicionadas de amoníaco (*ca.* 0,5 *M*) e hidrógeno saturado a la tensión de vapor de la solución y un electrodo de platino con tratamiento desde ii) hasta vii). A tiempos largos se observa una velocidad de decrecimiento del potencial menor que en los casos anteriores. El efecto es comparable al que se observa cuando se utiliza una solución ya electrolizada. Las pendientes de descenso, son en este caso del mismo orden que las anteriores.

Las datos cinéticos obtenidos de todas estas experiencias (pendiente de descenso, b_d, y capacidad aparente del cátodo C_e) se encuentran en la tabla 5.

TABLA 5

Parámetros obtenidos de las curvas de descenso del potencial catódico

Electrodo estático (0,303 cm²); Solución : NH_4NO_3 2 *M* ; 34,4 °C
Electrodo de referencia : calomel acuoso saturado

I μA	bd mV	Ce μF/cm²	Tratamiento del electrodo
31	30	8,6	i) a vii)
85,2	55	9,4	i) a vii)
215	55	10,3	i) a vii)
14,4	39	16,5	ii) a vii)
31,0	37	20,6	ii) a vii)
86,3	37	18,6	ii) a vii)
238,5	40	25,9	ii) a vii)

La figura 24 corresponde a experiencias realizadas con un electrodo sin ningún tipo de tratamiento. El electrodo de referencia fue Ag/Ag^+ (DMSO), por lo que los potenciales están desplazados con respecto a las figuras anteriores en *ca.* 0,350 V. Las pendientes de descenso a tiempos cortos son del orden de 60 mV/decada y a tiempos largos de 20 mV/decada.

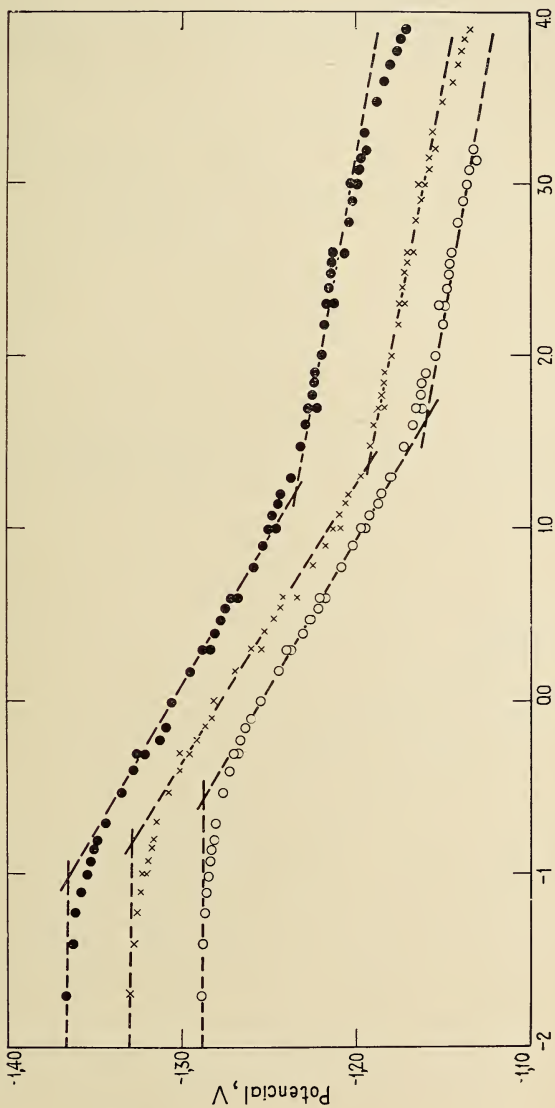


Fig. 24. — Representación semilogarítmica del descenso del sobrepotencial catódico. Electrodo de Pt estático 0,13 cm². Sin tratamiento. Solución NH_4NO_3 2 *M*. Electrodo de referencia : Ag/Ag+(DMSO). Corriente a $t = 0$: (●) 440 ; (×) 258 ; (○) 130 μ A.

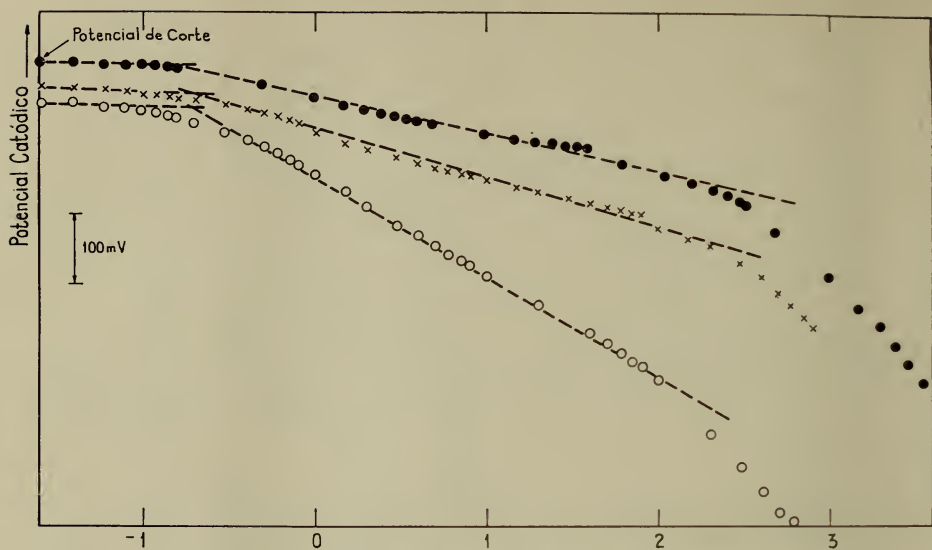


Fig. 25. — Representación semilogarítmica del descenso del sobrepotencial catódico. Efecto del tiempo de electrólisis a 253 μA. Electrodo rotatorio de Pt a 863 rpm. Solución NH_4NO_3 1 *M* 30°C. Referencia Ag/Ag+(DMSO). Tiempo de electrólisis: (●) 15 s; (×) 1 m; (○) 10 m.

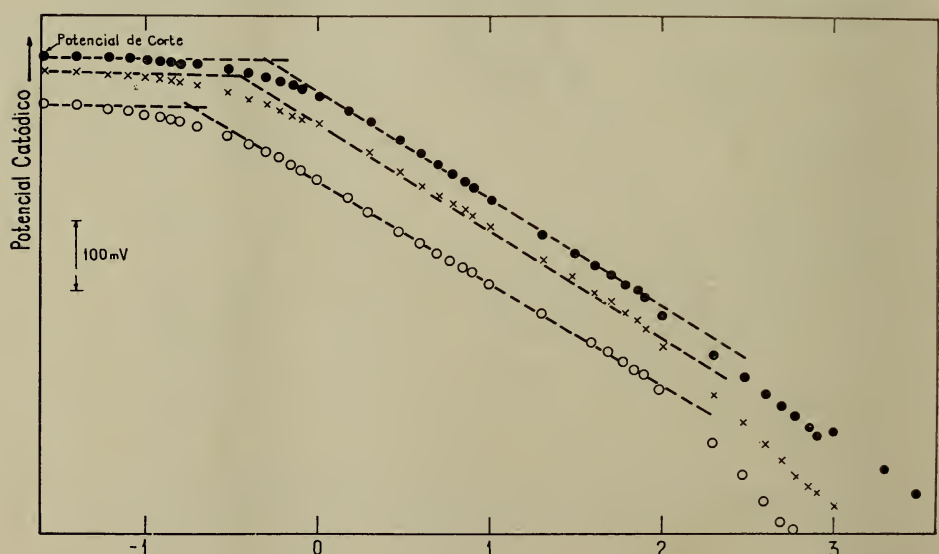


Fig. 26. — Representación semilogarítmica del descenso del sobrepotencial catódico. Efecto de la corriente de electrólisis. Tiempo de electrólisis 10 m. Electrodo rotatorio de Pt (0,07 cm²) a 863 rpm. Solución NH_4NO_3 1 *M*, 30°C. (●) 94: (×) 170; (○) 253 μA. Referencia: Ag/Ag+(DMSO).

b) Experiencias con electrodo de disco rotatorio

Las experiencias se efectuaron con una solución 1 *M* de nitrato de amonio variando la velocidad de rotación, la corriente y el tiempo de electrólisis.

La figura 25 muestra las curvas de descenso en escala semilogarítmica obtenidas a corriente y velocidad de rotación constante. Para

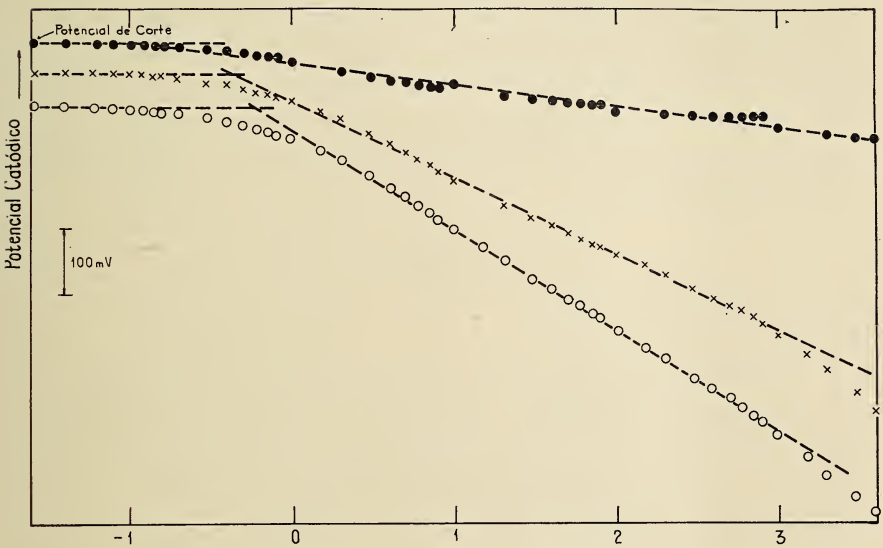


Fig. 27. — Representación semilogarítmica del descenso del sobrepotencial catódico. Electrodo de P*t* (0,07 cm²). Efecto de la velocidad de rotación, tiempo de electrólisis (10 m) y corriente (94 μA) constantes. Solución NH_4NO_3 1 *M*, 30°C. (●) 0 rpm ; (×) 174 rpm ; (○) 455 rpm. Referencia : Ag/Ag+(DMSO).

tiempos de electrólisis menores que 1 minuto las pendientes de descenso están comprendidas entre 50 y 80 mV/decada, mientras que para tiempos largos son del orden de 150 mV/decada.

La figura 26 corresponde a experiencias con tiempos de electrólisis comprendidos entre 10 y 15 minutos, variando la corriente y a velocidad de rotación constante. Para todas las condiciones de trabajo las pendientes de descenso abarcan entre 140 y 150 mV/decada, excepto cuando el electrodo no rota, en cuyo caso la pendiente es de 47 mV/decada.

La figura 27 muestra el efecto de la velocidad de rotación sobre la pendiente de descenso, trabajando a corriente constante. Para el electrodo estático, dicha pendiente es igual a 47 mV/de-

cada, comparable a la del electrodo estático y pretratado. La pendiente crece ligeramente con la velocidad de rotación, alcanzando valores comprendidos entre 117 y 182 mV/decada.

Los datos obtenidos de las curvas de descenso del sobrepotencial catódico, cuando se interrumpe la electrólisis, empleando un electrodo de disco rotatorio se reúnen en la tabla 6.

Las curvas potencial/tiempo permiten construir rectas de Tafel con el potencial correspondiente al ascenso de la corriente y con el potencial en el momento de la interrupción de la corriente. La recta de Tafel trazada con este último yace unos 0.1 V por encima de la trazada con el primero. Esto es una consecuencia del crecimiento del potencial con el tiempo requerido para mantener una corriente determinada.

DISCUSION

Consideraciones generales

La reducción catódica del ión amonio sobre platino conduce a la formación de hidrógeno y amoníaco, como productos principales de reacción. Su potencial de media onda es mucho más bajo que el que se ha observado sobre mercurio, el cual a 21° C es −2,13 V (ECS) ([13-14]) valor muy próximo al de la reducción del ión potasio disuelto en DMSO sobre el mismo metal. La onda polarográfica del amonio sobre mercurio se aproxima al comportamiento de una onda reversible.

A partir del coeficiente de difusión se obtiene un radio aparente del ión amonio que es mayor que el del ión hidrógeno solvatado en DMSO. Para este último, a 30° C en 1 M $KClO_4$ el coeficiente de difusión es $2,4 \times 10^{-6}$ cm^2/s ([15]). Consecuentemente el radio de Stokes del ión amonio (1,8 Å) resulta menor que el del ión hidrógeno (2,3 Å), lo cual indica que el primero está menos solvatado que el segundo en el disolvente empleado. El radio de Stokes del ión amonio es comparable con el de los iones potasio, rubidio y cesio que son, respectivamente, 2,2, 2,1 y 1,9 Å, calculados a partir de la conductividad iónica a dilución infinita, suponiendo para el anión perclorato un radio de 2,4 Å ([16]). Las conclusiones emanadas del comportamiento de la reacción catódica bajo control por transferencia de materia coinciden además con las previsibles en base a la conductividad eléctrica del ión amonio en DMSO ([17]). La energía de activación del

TABLA 6

Parámetros cinéticos obtenidos del descenso del sobrepotencial catódico cuando se interrumpe la electrólisis, empleando electrodos de disco rotatorio de Pt

I μA	Tiempo de electrólisis, seg	ω rpm	$\Delta E/\Delta \log t$ mV	C_e $\mu F/cm^2$
Condición : velocidad de rotación constante				
253	0,01	863	85	24
253	0,1	863	55	21
253	60	863	49	17
253	15	863	58	25
253	0,1	863	70	19
253	60	863	73	20
253	600	863	140	11
170	600	863	156	13
Condición : tiempo de electrólisis constante, 5-15 min.				
62,2	300	174	140	—
62,2	900	174	148	10
170	600	863	156	13
94	600	863	157	11
94	600	2080	148	8
94	600	174	140	15
94	600	455	152	13
94	600	0	47	20
139	750	174	137	10
253	600	863	140	11
Condición : corriente y tiempo de electrólisis constante				
94	600	0	47	20
94	600	174	140	15
94	600	455	152	13
94	600	863	157	11
94	600	2000	147	8

proceso de transporte coincide con el valor teórico correspondiente a un mecanismo de transporte simple.

La cinética de la descarga del ión amonio depende fuertemente con el tiempo de electrólisis y con las condiciones de la superficie del electrodo. Una primera idea acerca del comportamiento cinético de la reacción surge de la cronopotenciometría. La onda catódica responde a la ecuación para un proceso completamente irreversible ([10]) :

$$E = \frac{2{,}3\,RT}{\alpha n F} \log \frac{n F C^0 k_h^0}{i} + \frac{2{,}3\,RT}{\alpha n F} \log \left[1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2} \right] \qquad (1)$$

E es el potencial del electrodo al tiempo t; n es el número de electrones puesto en juego en la reacción; k_h^0 es la constante de velocidad de la reacción catódica; α es su coeficiente de transferencia y τ es el tiempo de transición correspondiente. El resto de los símbolos tiene el significado habitual. Esta ecuación predice una relación lineal entre el potencial y el término logarítmico, cuya pendiente depende del valor de α. La figura 28 muestra la validez de la ecuación (1). El apartamiento de la linealidad es más pronunciado para tiempos de transición grandes, sin embargo las mejores rectas comprenden una pendiente de -120 mV/decada, resultando, en consecuencia, $\alpha = 0{,}5$. La diferencia de los potenciales de media onda catódico y anódico aumenta con la corriente aplicada, de acuerdo con lo esperable para un proceso irreversible. La relación τ/τ' difiere del valor 3 que debiera resultar si el proceso de oxidación fuera complementario del de reducción ([10]). Tampoco se cumple aquel valor con la relación $\tau/(\tau' + \tau'')$.

El potencial a tiempo cero, $E_{(t=0)}$, extrapolado de los registros galvanostáticos potencial/tiempo permite conocer el valor de la constante de velocidad k_h^0, con la ecuación (1), para $t = 0$. Conociendo k_h^0, mediante ecuación.

$$k_{eq} = k_h^0 \exp - \left[\frac{\alpha n F}{RT} E_r \right] \qquad (2)$$

se obtiene la constante de velocidad en el equilibrio. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 7. La magnitud de k_h indica que la reacción catódica es un proceso electroquímico lento. En la figura 29 se ha representado el potencial a tiempo cero en función del logaritmo de la densidad de corriente. Según la ecuación (1) para $\alpha = 0{,}5$ esta representación corresponde a una línea recta cuya pendiente es -126 mV/decada a 44° C. La coincidencia de la ecuación (1) con los datos experimentales es buena.

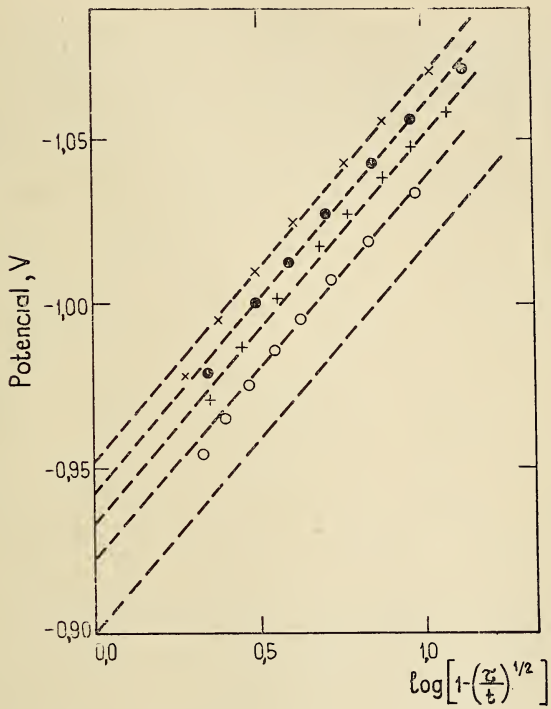


Fig. 28. — Representación gráfica de la ecuación (1). Datos tomados de la Tabla 4

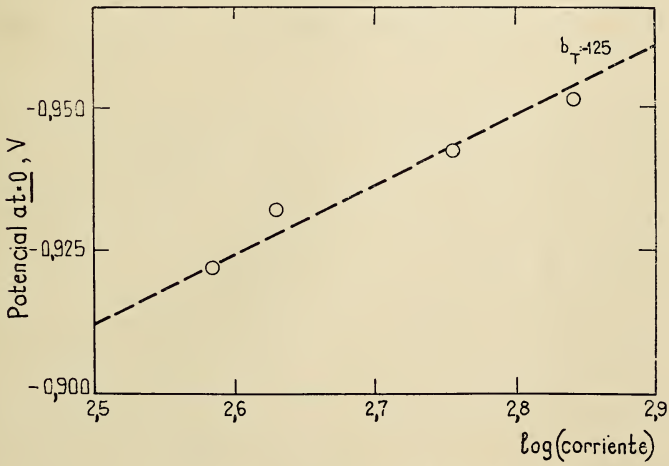


Fig. 29. — Representación de Tafel con potenciales leídos a $t = 0$, contado desde la conexión de la corriente. Solución NH_4NO_3 0,01275 M + electrolito soporte, 44°C. La pendiente de Tafel se indica en la figura. Area del electrodo : (0,13 cm²). Electrodo de referencia : calomel acuoso saturado.

TABLA 7

Parámetros cinéticos calculados con la ecuación (1)
Datos de la Tabla 4, a 44° C

i $\mu A/cm^2$	log i	$E_{(t=0)}$ V	log k_h^0	$k_h^0 \times 10^{12}$ cm/s
332	2,521	—0,900	—11,069	8,54
386	2,587	—0,922	—11,183	6,56
471	2,633	—0,932	—11,224	5,98
571	2,757	—0,942	—11,183	6,56
695	2,842	—0,951	—11,173	6,72

Los voltagramas muestran la existencia de un pico de corriente catódico y tres procesos anódicos. El pico catódico fue analizado con las ecuaciones correspondientes a un proceso electroquímico reversible (ecuación 3) y a uno irreversible (ecuación 4) ([18]).

$$I_{p\ (rev)} = 269\ n^{3/2}\ AD^{1/2}\ v^{1/2}\ C^0 \qquad (3)$$

$$I_{p\ (irr)} = 298\ n\ (\alpha n_a)^{1/2}\ AD^{1/2}\ v^{1/2}\ C^0 \qquad (4)$$

En las ecuaciones la corriene del pico I_p está dada en A; A es el área del electrodo en cm^2; D es el coeficiente de difusión en cm^2/seg; v la velocidad del barrido en V/seg y C°, la concentración molar de la sal de amonio. Para aplicar las ecuaciones (3) y (4) se supuso que el número total de electrones, n, y, por lo tanto, el número que se intercambia en la etapa determinante de la velocidad, n_a, es uno y se utilizaron el coeficiente de difusión obtenido con el electrodo de disco rotatorio y un valor de α igual a 0,5. Los resultados se han reunido en la tabla 8. Comparando los valores experimentales con los calculados, se concluye nuevamente que el proceso catódico se comporta en forma irreversible. Por otra parte, el hecho de que $I_p/v^{1/2}$ no dependa de $v^{1/2}$, indica que la reacción catódica no está complicada por una reacción química precedente ([18]).

TABLA 8

Comparación de las corrientes de pico catódicas calculadas con las ecuaciones (3) y (4) y el valor experimental

C M	T °C	v mV/s	$I_{p\ (rev)}$ μA	$I_{p\ (irrev)}$ μA	$I_{p\ (exp)}$ μA
0,004	25,0	10	22,5	17,6	14,5
0,004	44,0	40	56,8	44,5	43,2
0,01275	25,0	5	50,6	39,7	42,0
0,01275	25,0	10	71,6	56,1	54,0
0,01275	44,0	20	128,4	100,6	99,0
0,024	44,0	20	242,8	190,2	150,0

La voltametría muestra también tres procesos de oxidación a potenciales diferentes. El pico de corriente anódica ubicada a potenciales más anódicos corresponde a la oxidación del amoníaco. Los otros dos están directamente relacionados con la oxidación del hidrógeno adsorbido. Esta conclusión surge de comparar en esta zona de potencial los voltagramas obtenidos con electrodos de platino y con electrodos de oro. En estos últimos no se observan los picos anódicos y a su vez el pico catódico se modifica con respecto al obtenido sobre platino. Estas características de la reacción frente a oro y platino fue observada por Lapteva, Borissova y Slinko ([19]) y por Breiter ([20]) en medio acuoso, estudiando voltamétricamente la descarga del ión hidrógeno. Estos autores encontraron que a medida que crece el contenido de oro en una aleación oro-platino, la cantidad de hidrógeno adsorbido disminuia y cuando el contenido en oro era mayor del 40 %, los picos de corriente anódica desaparecían, debido probablemente a que la banda de electrones *d* del platino se llenaban gradualmente con el aumento del contenido en oro y, consecuentemente, disminuía la cantidad de hidrógeno adsorbido. La ubicación de los picos de corriente anódica relacionadas con la oxidación del hidrógeno adsorbido, como así también la diferencia de potencial entre ellos, guarda una buena correspondencia con lo observado en medio acuoso.

Las curvas corriente/potencial, presentan una histeresis que es más marcada a medida que las lecturas de la corriente, a potencial

constante, se realizan aguardando tiempos más largos. Esto evidencia un cambio de la cinética de la reacción, que se hace más irreversible. Este cambio aparece también claramente en el descenso del potencial catódico cuando se interrumpe la corriente ya que las curvas de descenso dependen, manteniendo las condiciones constantes, del tratamiento previo del electrodo; para un tratamiento determinado, de la duración de la electrólisis previa, y finalmente, de la presencia de productos de reacción. Cuando el electrodo ha sido activado recientemente, la pendiente catódica de descenso tiende a un valor bajo, del orden de RT/2F; en cambio cuando ha sido sometido a electrólisis durante un tiempo largo y se alcanzan condiciones estacionarias, se define una pendiente catódica de descenso igual a 2RT/F, aunque resultan pendientes aún mayores con soluciones electrolizadas durante un tiempo largo.

Por otra parte, la capacidad diferencial experimental del electrodo de trabajo, en todo el ámbito de potencial empleado, tiene valores compatibles con una estructura simple de la doble capa electroquímica.

Posible mecanismo de reacción sin efecto de adsorción específica

Los mecanismos de reacción que se postulan para la descarga del ión amonio, deben comprender la formación de hidrógeno y amoníaco como productos finales principales. Esto puede ocurrir de diferentes formas, tal como se describe a continuación.

Esquema I

$$Pt + NH^+_4 + e = NH_3 + Pt(H) \qquad (Ia)$$

$$Pt(H) + NH^+_4 + e = NH_3 + H_2 + Pt \qquad (Ib)$$

Esquema II

$$Pt + NH^+_4 + e = NH_3 + Pt(H) \qquad (IIa)$$

$$Pt(H) + Pt(H) = 2Pt + H_2 \qquad (IIb)$$

Esquema III

$$Pt + NH^+_4 + e = Pt(NH_4) \qquad (IIIa)$$

$$Pt(NH_4) = Pt(H) + NH_3 \qquad (IIIb)$$

$$2Pt(H) = H_2 + 2Pt \qquad (IIIc)$$

Esquema IV

$$Pt + NH^+_4 + e = Pt(NH_4) \qquad (IVa)$$

$$Pt(NH_4) + NH^+_4 + e = 2NH_3 + H_2 + Pt \qquad (IVb)$$

Los paréntesis indican intermediarios adsorbidos.

En base a estos esquemas se han calculado las pendientes catódicas de Tafel suponiendo las diferentes etapas determinantes y condiciones de adsorción del intermediario. Los resultados se indican en la tabla 9. El formalismo empleado es el conocido para otras reacciones electroquímicas ([21]). Es evidente que a través de este parámetro cinético solamente, no es posible decidir sobre la existencia del radical amonio como intermediario de reacción.

TABLA 9

Pendientes de Tafel catódicas para Mecanismos de Reacción I a IV

Esquema	Etapa determinante de la velocidad	Pendiente de Tafel, b_T (β=0,5)			
		Adsorción según Langmuir		Adsorción según Temkin	
		$\theta \to 0$	$\theta \to 1$	Activado	No activado
I.....	I a	—2RT/F	—	—	—
	I b	—2RT/3F	—2RT/F	—RT/F	—2RT/3F
II.....	II a	—2RT/F	—	—	—
	II b	—RT/2F	—∞	—RT/F	—RT/2F
III.....	III a	—2RT/F	—	—	—
	III b	—RT/F	—∞	—2RT/F	—RT/F
	III c	—RT/2F	—∞	—RT/F	—RT/2F
IV	IV a	—2RT/F	—	—	—
	IV b	—2RT/3F	—2RT/F	—RT/F	—2RT/3F

La formación del radical amonio bajo forma de amalgama fue intentada por Johnston y Ubbelohde ([22]) electrolizando soluciones acuosas de sulfato de amonio sobre cátodos de mercurio. De acuerdo con los autores el radical amonio se forma y cede al mercurio un electrón *s* a la banda de conducción. La existencia de este radical no es sin embargo concluyente, aunque experiencias polaro-

gráficas ([23]) la confirmarían. En medios líquidos es razonable suponer que la vida media del radical amonio obtenido por descarga electroquímica debe resultar muy corta para su detección directa ([24]). Además, sobre platino su permanencia puede resultar más desfavorable que sobre mercurio, especialmente por la elevada capacidad de adsorción de hidrógeno que presenta aquel metal, favoreciendo la reacción:

$$Pt(NH_4) = Pt(H) + NH_3$$

Por lo tanto, si se admite que la vida media del radical amonio es muy corta, desde el punto de vista cinético de la reacción de electrodo el intermediario fundamental es el átomo de hidrógeno. En estas condiciones los esquemas de reacción III y IV, se confunden formalmente con los esquemas I y II. Los resultados de la tabla 9 muestran que este análisis cinético sencillo no explica en forma satisfactoria los resultados experimentales. Los esquemas descriptos suponen inicialmente una superficie de platino limpia, lo cual se puede considerar como un caso límite que ocurriría cuando $t \rightarrow 0$, es decir justo en la inmersión del electrodo en la solución.

Posibles mecanismos de reacción con adsorción específica

Una descripción más real de la interfase de reacción corresponde seguramente a una superficie de electrodo cubierta por moléculas de disolvente en una ordenación de dipolos, según una función de distribución dependiente del potencial aplicado a la interfase. Para potenciales negativos altos los dipolos se orientarán preferentemente con sus extremos positivos hacia la superficie y el equilibrio:

$$Pt + DMSO \rightleftarrows Pt(DMSO)_{ads} \qquad (V)$$

se encontrará desplazado hacia la derecha, compitiendo con (V) otros procesos de adsorción, tales como:

$$2Pt + H_2 \rightleftarrows 2Pt(H) \qquad (VI)$$

y

$$Pt + NH_3 \rightleftarrows Pt(NH_3) \qquad (VII)$$

También las sustancias secundarias producidas en la reacción, tales como productos de reducción del disolvente por los átomos de hidrógeno, pueden interferir en la superficie del electrodo:

$$Pt + X \rightleftarrows Pt(X) \qquad (VIII)$$

donde X es cualquier producto de reducción adsorbible sobre el platino. Finalmente pueden ser posibles reacciones de desplazamientos de adsorción.

Entre las sustancias que pueden adsorberse en la superficie del electrodo no debe descartarse el agua que se encuentra como impureza en el disolvente empleado. Esta sin duda compite por los sitios de adsorción con el DMSO. Sin embargo, el estudio de la solvatación iónica por agua y por DMSO, en mezclas de los dos disolventes indica que la interacción ión-agua es despreciable frente a la del ión-DMSO, dentro del orden de concentración que se encuentra en las soluciones empleadas ([25]). Por lo tanto, el efecto del agua en este aspecto se puede descartar.

La participación de reacciones tales como V, VII u VIII modifican a los esquemas de reacción I y II, de la siguiente manera:

Esquema V

$$Pt + M \rightleftarrows Pt(M) \qquad (Va)$$

$$Pt(M) + NH^+_4 + e = Pt(H) + NH_3 + M \qquad (Vb)$$

$$Pt(H) + Pt(H) = 2Pt + H_2 \qquad (Vc)$$

Esquema VI

$$Pt + M \rightleftarrows Pt(M) \qquad (VIa)$$

$$Pt(M) + NH^+_4 + e = Pt(H) + NH_3 + M \qquad (VIb)$$

$$Pt(H) + NH^+_4 + e = Pt + H_2 + NH_3 \qquad (VIc$$

M es cualquier molécula que participa en uno de los equilibrios de adsorción.

Consideramos, primeramente el esquema V con la etapa V*c* como controlante de la velocidad. La ecuación de velocidad a potenciales alejados del equilibrio, para grados de cubrimiento bajos por el intermediario hidrógeno, es:

$$i = nFk_{Vc}\theta^2 = nFK^2_{Vb}\left(\frac{C}{C'}\right)^2 \exp\left(-\frac{2F\Delta\Phi}{RT}\right) \qquad (5)$$

donde i es la densidad de corriente catódica, n es el número total de electrones para la reacción total ($n = 2$); k_{Vc} es la constante específica de velocidad para $\Delta\phi = 0$; $\Delta\phi$ es la caída de potencial en la interfase de reacción; C es la concentración superficial de iones amonio, C′ la de amoníaco y K_{Vb} la constante formal de equi-

librio que se relaciona con las constantes de velocidad de las reacciones precedentes. La ecuación (5) comprende un cuasi-equilibrio de las etapas precedentes.

La dependencia de la adsorción con el potencial, para valores altos del campo eléctrico se puede hallar en base al modelo de Bockris ([26-28]), suponiendo una variación de la constante de equilibrio de la reacción V*b* con el potencial:

$$K_{Vb} = K^0_{Vb} \exp\left(\frac{m\mu}{e_0\delta}\right)\left(\frac{F\Delta\Phi}{RT}\right) \qquad (6)$$

m es el número de moléculas adsorbidas reemplazadas por cada intermediario; μ es el momento dipolar de la molécula adsorbida; e_o es la carga del electrón y δ es el espesor de la parte compacta de la doble capa eléctrica, tomado como diámetro de la molécula adsorbida sobre la superficie. La ecuación (6) puede escribirse así:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_0 - \frac{m\mu}{e_0\delta} F\Delta\Phi \qquad (7)$$

ΔG^0 es la energía libre normal aparente para el equilibrio de adsorción y ΔG^0_0 su valor para $\Delta\phi = 0$. Como es sabido ([29]), el cambio de la energía libre normal aparente de activación, $\Delta G^{0\neq}$, para una reacción dada, es proporcional al cambio de la energía libre normal aparente de la reacción: Entonces:

$$\Delta G^{0\neq} = \Delta G_0^{0\neq} + \left(\frac{m\mu}{e_0\delta}\right)\beta F\Delta\Phi \qquad (8)$$

siendo $\Delta G_0^{0\neq}$ el valor de $\Delta G^{0\neq}$ cuando $\Delta\phi = 0$. β es el factor de simetría, generalmente tomado igual a 0,5. Según (8) la energía de activación para el proceso de desorción decrece cuando aumenta el potencial. Teniendo en cuenta (8), la constante de velocidad k_{Vc} resulta:

$$k_{Vc} = k^0_{Vc} \exp\left[-\frac{m\mu}{e_0\delta}\left(2\beta\frac{F\Delta\Phi}{RT}\right)\right] \qquad (9)$$

donde aparece el factor 2 porque la reacción V*c* comprende la desorción simultánea de dos partículas. Reemplazando el valor de k_{Vb} y k_{Vc} en (5) se tiene:

$$i = nFk^0_{Vc}(K^0_{Vb})^2\left(\frac{C}{C'}\right)^2 \exp\left(-\frac{2F\Delta\Phi}{RT}\right)\left[1-\frac{m\mu}{e_0\delta}(1-\beta)\right] \qquad (10)$$

De acuerdo con (10) la densidad de corriente depende de la relación (C/C′) y la pendiente de Tafel resulta ahora una función del número de moléculas adsorbidas desplazadas y de las propiedades de éstas. Es decir:

$$b_T = -\frac{\dfrac{2{,}303\ RT}{2F}}{\left[1 - \dfrac{m\mu}{e_0\delta}(1-\beta)\right]} \tag{11}$$

Aplicando (11) a la reacción en cuestión, en base a la molécula del disolvente a 25° C, se tiene ([5]):

$\mu = 3{,}9 \times 10^{-18}$ *uee* × cm; $e_0 = 4{,}8 \times 10^{-10}$ *uee* y $\delta = 3{,}05 \times 10^{-8}$ cm.

Por lo tanto:

$$b_T = -\frac{0.030}{(1 - 0{,}1325\ m)} \tag{12}$$

Para $m = 0$, $b_T = -30$ mV/decada; para $m = 1$, $b_T = -34{,}5$ mV/decada y para $m = 2$, $b_T = 41$ mV/decada. La pendiente de Tafel depende entonces de la competición por los sitios de adsorción.

Sea ahora el caso en donde dentro del mismo esquema de reacción el grado de cubrimiento por el intermediario tienda a uno. La ecuación de velocidad es:

$$i = nFk_{Vc} \tag{13}$$

Teniendo en cuenta (9) en (13) se tiene:

$$i = nFk^0_{Vc} \exp\left[-\frac{m\mu}{e_0\delta}\left(\frac{2\beta F\Delta\Phi}{RT}\right)\right] =$$

$$= nFk^0_{Vc} \exp\left[-0{,}265\ m\left(\frac{F\Delta\Phi}{RT}\right)\right] \tag{14}$$

Por lo tanto, para $m = 0$, surge una corriente límite cinética; para $m = 1$, $b_T = -223$ mV/decada y para $m = 2$, $b_T = -112$ mV/decada. La ecuación (14) predice la independencia de la densidad de corriente con la relación (C/C′).

Si se considera ahora una situación con grado de cubrimiento intermedio, la ecuación de velocidad para el mismo mecanismo es:

$$i = nFk_{Vc}\theta^2 \exp\left(\frac{2\beta m r \theta}{RT}\right) \tag{15}$$

donde mr es la velocidad de cambio de la energía normal aparente de adsorción con el cubrimiento por mol de especie adsorbida. Si el equilibrio Va está expresado por la isoterma de Frumkin, se tiene:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{mr\,\theta}{RT}\right) = K\,C \exp\left(\frac{-F\Delta\Phi}{RT}\right) \qquad (16)$$

y con la aproximación de Temkin,

$$\exp\left(\frac{r\,\theta}{RT}\right. = K_{Vb}^{1/m}\,C^{1/m} \exp\left(\frac{-F\Delta\Phi}{mRT}\right) \qquad (17)$$

Reuniendo (6), (9), (15) y (17) se obtiene:

$$i = nFk^0{}_{Vc}\,(K^0{}_{Vb})^{2\beta}\,\theta^2 \left(\frac{C'}{C}\right)^{2\beta} \exp\left(-\frac{2\beta F\Delta\Phi}{RT}\right) \qquad (18)$$

La pendiente de Tabel es $b_T = -2{,}3\,RT/2\,\beta F$, tal como se encuentra sin tener en cuenta la adsorción competitiva.

Consideraremos ahora el esquema VI con la etapa VIc como determinante de la velocidad, cumpliéndose una isoterma de Langmuir. La velocidad de la reacción está entonces dada por:

$$i = nFk_{VIc}\,C\,\theta \exp\left(\frac{-F\beta\,\Delta\Phi}{RT}\right) \qquad (19)$$

y la constante de velocidad depende con el potencia de acuerdo con la expresión:

$$k_{VIc} = k^0{}_{VIc} \exp\left[\frac{m\mu}{e_0\,\delta}\left(\frac{-\beta F\Delta\Phi}{RT}\right)\right] =$$

$$= k^0{}_{VIc} \exp\left(-\frac{0{,}265\,m\beta F\Delta\Phi}{RT}\right) \qquad (20)$$

Para valores bajos de θ, realizando la sustituciones de términos indicadas en los casos anteriores, se tiene:

$$i = nFk^0{}_{VIc}\,K^0{}_{VIb}\,C\left(\frac{C}{C'}\right) \exp\left[-\frac{F\Delta\Phi}{RT}\left(\frac{m\,\beta\mu}{e_0\,\delta} + 1 - \frac{m\,\mu}{e_0\,\delta} + \beta\right)\right] =$$

$$= nFk^0{}_{VIc}\,K^0{}_{VIb}\,C\left(\frac{C}{C'}\right) \exp\left\{\left[1 + \beta - 0{,}265\,m\,(1-\beta)\right]\left(-\frac{F\Delta\Phi}{RT}\right)\right\} \qquad (21)$$

y la pendiente de Tafel resulta:

$$b_T = -\frac{\frac{2{,}303\ RT}{F}}{(1{,}5 - 0{,}1325\ m)} \tag{22}$$

De acuerdo con (22), para $m = 0$, $b_T = -39$ mV/decada; para $m = 1$, $b_T = -43$ mV/decada y para $m = 2$, $b_T = -48$ mV/decada. En el caso límite que el grado de cubrimiento tienda a uno,

$$i = nFk^0_{VIc}\ C\ \exp\left[-\frac{\beta F\Delta\Phi}{RT}\left(1 + \frac{m\,\mu}{e_0\,\delta}\right)\right] \tag{23}$$

y la pendiente de Tafel es:

$$b_T = -\frac{\frac{2{,}303\,(2\ RT)}{F}}{(1 + 0{,}265\ m)} \tag{24}$$

En este caso, según (24) para $m = 0$, $b_T = -120$ mV/decada; para $m = 1$, $b_T = -95$ mV/decada y para $m = 2$, $b_T = -78$ mV/decada.

Si se trata de un grado de cubrimiento intermedio, en condiciones de Temkin, la ecuación de velocidad es:

$$i = nFk_{VIc}\ C\ \theta\ \exp\left(-\frac{\beta F\Delta\Phi}{RT}\right)\exp\left(\frac{\beta\, m r\, \theta}{RT}\right) \tag{25}$$

Teniendo en cuenta las suposiciones y sustituciones anteriores resulta:

$$i = nFk^0_{VIc}\,(K^0_{VIb})^{\beta}\ \theta\ C\left(\frac{C}{C'}\right)^{\beta}\exp\left(-\frac{F\Delta\Phi}{RT}\right) \tag{26}$$

La pendiente de Tafel está expresada entonces:

$$b_T = -\frac{2{,}303\ RT}{F} \tag{27}$$

es decir que es independiente de m y, a 25° C, vale -60 mV/decada.

Finalmente, sea la etapa inicial de transferencia de carga la determinante de la velocidad de la reacción. En esas condiciones:

$$i = nFk_{Vb}\ C\,(1 - \theta)\ \exp\left(\frac{-\beta F\Delta\Phi}{RT}\right) \tag{28}$$

En este caso la constante de velocidad decrece con el aumento del potencial catódico porque está relacionada con un proceso de adsorción:

$$k_{Vb} = k^0_{Vb} \exp \left(\frac{m\,\mu}{e^0 \hat{\varepsilon}}\right) \left(\frac{\beta\, F \Delta\Phi}{RT}\right) \tag{29}$$

Si el grado de cubrimiento por el intermediario tiende a cero, único compatible con este modelo, resulta:

$$i = nFk^0_{Vb}\, C \exp \left\{ \left(-\frac{\beta\, F\Delta\Phi}{RT}\right) \left(1 - \frac{m\,\mu}{e_0\, \hat{\varepsilon}}\right) \right\} \tag{30}$$

y, por lo tanto,

$$b_T = -\frac{2{,}303 \left(\frac{2\,RT}{F}\right)}{(1 - 0{,}265\, m)} \tag{31}$$

Entonces de acuerdo con (31) para $m = 0$, $b_T = -120$ mV/decada; para $m = 1$, $b_T = -163$ mV/decada y para $m = 2$, $b_T = -250$ mV/decada.

Las pendientes teóricas que surgen para los diferentes mecanismos con adsorción competitiva se reúnen en la tabla 10. Estas pendientes de Tafel se comparan mejor con las pendientes de Tafel experimentales que las que resultaban de los mecanimos más simples. De esta comparación y del hecho de que a $\Delta\phi$ constante no se encuentre una dependencia de la densidad de corriente con la relación (C/C'), surge que el esquema de reacción V, con la etapa V*c* como determinante de la velocidad es el que mejor explica el comportamiento cinético de la reducción eletroquímica del ión amonio disuelto en DMSO sobre electrodos de platino.

TABLA 10

Pendientes de Tafel catódicas deducidas para los mecanismos con participación del disolvente

Esquema	Etapa det. de la velocidad	Pendiente de Tafel		
		Isoterma de Langmuir		Isoterma de Temkin
		$\theta \to 0$	$\theta \to 1$	
V	Vb	—2RT/F (1—0,265m)	-	—
	Vc	—RT/2F (1—0,133m)	—RT/F (0,265m)	—2RT/2 βF
VI	VIb	—2RT/F (1—0,265m)	—	—
	VIc	— RT/F (1,5—0,133m)	—2RT/F (1+0,265m)	—2RT/2 βF

La intervención de los procesos de adsorción explican las pendientes de Tafel catódicas del orden de -40 mV y las mayores que $-2{,}3$ (2RT/F). Estas últimas están siempre relacionadas con grados de cubrimiento altos. Cuando el sistema se electroliza un tiempo largo antes de comenzar las medidas cinéticas se alcanza un grado de cubrimiento alto y constante del electrodo y entonces los parámetros cinéticos obtenidos de las medidas estacionarias son reproducibles. Estas situación se alcanza más rápidamente con los electrodos en movimiento como surge de las experiencias de descenso del sobrepotencial catódico cuando se interrumpe la electrólisis.

El mecanismo de la reducción electroquímica del ión amonio en DMSO sobre cátodos de platino presenta una semejanza formal con el de la reducción del protón solvatado en DMSO sobre platino, de acuerdo al estudio previamente publicado ([30]).

La oxidación de los productos de reacción, hidrógeno adsorbido y amoníaco, se pone en evidencia a través de la voltametría cíclica. La oxidación del hidrógeno es similar a la observada en la descarga del protón solvatado, como surge cuando se comparan los voltagramas pertinentes. Los dos picos de oxidación del hidrógeno adsorbido se explican en base a la reacción V*b*, donde la transferencia de carga no requiere necesariamente la presencia de amoníaco es la interfase. La existencia de dos picos de oxidación corresponden a los dos estados energéticos del hidrógeno adsorbido sobre platino ([20]). El segundo pico de oxidación ubicado en la zona de potencial más anódico, corresponde al estado de mayor energía. Una prueba de ello es el hecho de que este pico de oxidación se incrementa muy fuertemente con la temperatura.

Con respecto al pico de oxidación del amoníaco solamente se puede decir que se trata de un proceso irreversible, cuyo producto final es probablemente el ión amonio. Esta reacción en particular requiere un estudio aparte, que se informará en una publicación futura.

AGRADECIMIENTO

El presente trabajo es parte del programa de investigación del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, patrocinado por la Universidad Nacional de La Plata, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

—El Lic. Celso Martínez agracede a la Universidad Nacional de Tucumán la licencia y beca otorgada durante 1969-1971.

REFERENCIAS

1. Arvia, A. J., Giordano, M. C. y Podestá, J. J., Electrochim. Acta *14*, 389 (1969).
2. Macagno, V., Giordano, M. C. y Arvia, A. J., Electrochim. Acta *14*, 335 (1969).
3. Posadas, D., Arvia, A. J. y Podestá, J. J., Electrochim. Acta *16*, 1025 (1971).
4. — Electrochim. Acta *16*, 1041 (1971).
5. Butler, J. N., J. Electroanal. Chem. *14*, 89 (1967).
6. Martin, D., Weis, A. y Niclas, H. J., Angew. Chem. *79*, 340 (1967).
7. Martins, M. E., Paús, G., Calandra, A. J. y Arvia, A. J., Anal. Asoc. Quím. Arg. *57*, 91 (1969).
8. Paús, G., Calandra, A. J. y Arvia, A. J., Anal. Soc. Cient. Arg. *192*, 35 (1971).
9. Arvia, A. J. y Marchiano, S. L., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Editor J. O'M. Bockris, Vol. 6, Plenum Press, New York (1971).
10. Delahay, P., *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Pub. Co. New York (1966).
11. Vetter, K. J., *Electrochemical Kinetics*, p. 412, Academic Press, New York (1967).
12. Arvia, A. J., Calandra, A. J. y Videla, H. A., Electrochim. Acta *13*, 167 (1968).
13. Gutman, V. y Schoeber, G., Z. anal. Chem. *5*, 339 (1959).
14. Mc Masters, D. L., Dunlap, R. B., Kuempel, J. R., Kreidel, L. W. y Shearer, T. R., Anal. Chem. *39*, 103 (1967).
15. Olabe, J. A. y Arvia, A. J., Electrochim. Acta *14*, 785 (1969).
16. Bolzan, J. A., Giordano, M. C. y Arvia, A. J., Anal. Asoc. Quím. Arg. *54*, 17 (1966).
17. Sears, P. G., Lester, G. R. y Dawson, L. R., J. Phys. Chem. *60*, 1433 (1956).
18. Nicholson, R. S. y Shain, I., Anal. Chem. *36*, 706 (1964).
19. Lapteva, K. A., Borissova, T. I. y Slinko, M. G., Zh. Fiz. Khim. *30*, 61 (1956).
20. Breiter, M. W., Trans. Faraday Soc. *61*, 749 (1965).
21. Conway, B. E., *Theory and Principles of Electrode Processes*, Ronald Press, New York (1965).
22. Johnston, R. J. y Ubbelohde, A. R., J. Chem. Soc. 1731 (1951).
23. Southworth, B. C., Osteryoung, R., Fleischer, K. D. y Nachod, F. C., Anal. Chem. *33*, 208 (1961).
24. Wan, J. K. S., J. Chem. Education *45*, 40 (1968).
25. Le Démezet, M., Bull. Soc. Chim. France 4550 (1970).
26. Mueller, K., *Electrosorption*, Cap. VI, Editor, E. Gileadi, Plenum Press. New York (1967).
27. Gileadi, E. y Stoner, G. E , J. Electrochem. Soc. *118*, 1316 (1971).
28. Bejerano, T., Forgacs, C. y Gileadi, E., J. Electroanal. Chem., en prensa.
29. Parsons, R., Trans. Faraday Soc. *47*, 1332 (1951).
30. Olabe, J. A. y Arvia, A. J., Electrochim. Acta *15*, 1685 (1970).

ESTUDIO BIOFACIAL COMPARADO ENTRE LAS FAUNAS EOPALEOZOICAS BONAERENSES Y DEL OESTE ARGENTINO

Por ALFREDO J. CUERDA [1]

RESUMEN

Se describen los rasgos lito y biofaciales de las Sierras Septentrionales de la Provincia de Buenos Aires y Precordillera del Oeste Argentino. Las estructuras de ambas regiones se relacionan con ambientes de plataforma y geosinclinal, respectivamente. El primero está caracterizado por una secuencia clástico-carbonática de reducido espesor portadora de algas estromatolíticas y fósiles problemáticos. En la segunda región, que se identifica con la porción marginal del ortogeosinclinal, predominan rocas carbonáticas y lutitas negras. Las biofacies respectivas están representadas por valvifaunas, con raras estructuras estromatolíticas y graptofaunas, respectivamente. En dirección al dominio eugeosinclinal, estas faunas están ausentes. Se supone que en el Paleozoico inferior, ambos ambientes se desarrollaron dentro de un cuadro tectónico coherente.

ABSTRACT

The litho and biofacies features of the Sierras Septentrionales of Buenos Aires Province and western Precordillera are herein described. The structures of both regions are related to platform and orthogeosyncline environments. The first is characterized by a thin clastic-carbonatic sequence, with stromatolitic algae and problematical fossils. In the second region, which represents the eastern part of the orthogeosyncline, carbonatic and black shales occur, with shelly faunas and rare stromatolitic structures and graptolites being respectively representative of the two facies. Nearer to the eugeosyncline these faunas are absent. It is thought that in early Paleozoic times, both environments developed together within a coherent tectonic framework.

[1] Profesor Titular, cátedra de Geología Histórica, Facultad de Ciencias Naturales y Museo de La Plata.

I. INTRODUCCION

En el presente trabajo se dan a conocer los resultados de investigaciones bioestratigráficas realizadas en las Sierras Septentrionales de la Provincia de Buenos Aires y Precordillera del Oeste Argentino. Un subsidio concedido por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires permitió llevar a cabo esta labor, por ello, dejo sentado mi reconocimiento de gratitud a la mencionada institución.

Las investigaciones han tenido por finalidad el estudio biofacial comparado de asociaciones paleobiológicas relacionadas con ambientes de sedimentación en plataforma y ortogeosinclinal (miogeosinclinal), respectivamente. Fueron considerados en el caso el cordón serrano de Tandilia y borde oriental de la Precordillera del Oeste Argentino, cuyos respectivos volúmenes sedimentarios se identifican con los ambientes citados, según el orden dado precedentemente.

Las rasgos geológicos que diferencian uno de otro ambiente, son los que se indican seguidamente.

1. *Tandilia*

a) *Litofacies.* Basamento Precámbrico y cubierta sedimentaria de composición clástico-carbonática y pelítica subordinada. El espesor de la cobertura sedimentaria ha sido indicada en 112 metros.

b) *Biofacies.* En las rocas clásticas desarrollo exclusivo de fósiles problemáticos, de los que fueron reconocidos 31 ichnogéneros (géneros problemáticos). En las sedimentitas carbonáticas aparecen estructuras algales, habiéndose identificado al presente los géneros *Collenia* sp. y *Cryptozoon* sp. (Borrello, 1966).

c) *Edad.* Ordovícica, inferida por el rango vertical de algunos de los problemáticos estudiados (Borrello, *op. cit.*).

2. *Precordillera* (Borde oriental)

a) *Litofacies.* Sin basamento aflorante, la secuencia comprende calizas, lutitas negras, conglomerados y areniscas que sobrepa-

san los 3.000 m de espesor. Hacia el Oeste, y mediando un régimen de transfacies (borde occidental de la Precordillera y Cordillera Frontal) la secuencia mencionada es reemplazada por rocas de bajo grado metamórfico.

b) *Biofacies.* Gran desarrollo de invertebrados marinos. Pueden agruparse en: i) *valvifaunas*, exclusiva para las facies carbonáticas e integrada por trilobites, cefalópodos, gastrópodos, etc. A estas biofacies se asocian estructuras algales referidas a los géneros *Cryptozoon* sp. (Borrello, 1967); ii) *graptofaunas*, desarrollada únicamente en las facies de lutitas negras euxínicas y compuesta principalmente por graptolites y braquiópodos (*Lingula* sp.) y trilobites en menor proporción.

c) *Edad.* Cámbrica inferior - Ordovícica superior.

Conforme se desprende de los caracteres biofaciales consignados anteriormente, los dos ambientes sólo poseen en común estructuras algales del tipo *Cryptozoon* sp.

A efectos de llevar a cabo la presente investigación, fue necesario operar con volúmenes sedimentarios sincrónicos. Establecida dentro del Ordovícico la edad de la cubierta sedimentaria de Tandilia, la labor en la Precordillera quedó orientada en rocas de igual edad, representadas por los depósitos de las Formaciones San Juan, Gualcamayo, Las Plantas y Trapiche, que tienen en el Sudoeste de Guandacol (La Rioja) sus secciones geológicas más representativas.

En Tandilia, la labor quedó circunscripta en el área de Sierra Baya, concentrándose el examen en las dolomías que aparecen intercaladas en la secuencia estratigráfica local. Fueron utilizados los numerosos destapes abiertos en su línea de afloramiento, y donde están radicadas las canteras La Teresa, en Cerro Largo; Falabella SRL, en Cerro Matilde; Tofoletti SRL y Malegui SRL, en Sierra Baya, respectivamente. En todos los casos se colectó material fosilífero, fijándose la posición de los bancos respectivos dentro de las secciones geológicas estudiadas.

II. DEFINICION DE TERMINOS BIOESTRATIGRAFICOS

La orientación bioestratigráfica que se ha impreso a la presente investigación, nos lleva a definir previamente los conceptos de biofacies, biotopo, biosoma y "zona estratigráfica", de uso frecuente en esta rama de la Estratigrafía y que serán utilizados en el trabajo.

Respecto de los tres primeros términos, adoptamos el criterio sustentado por M. Weller (1960) quien, sintetizando ideas de diversos autores, los define como sigue:

Biofacies: "es una subdivisión lateral de una unidad estratigráfica diferenciada de otras subdivisiones adyacentes por sus características biológicas, sin tener en cuenta las no biológicas de su litología".

Biotopo: "es un área de ecología y adaptación orgánica uniforme".

Biosoma: "es el registro de un ambiente biológico". Es considerado como el volumen sedimentario correspondiente a un biotopo determinado.

Con referencia al concepto de "zona bioestratigráfica" o "biozona", seguimos la definición consignada en el Código Americano de Nomenclatura Estratigráfica, donde es indicada como "unidad bioestratigráfica formal y está definida por el estrato o cuerpo de estratos caracterizados por la presencia de un fósil o fósiles, del cual recibe su nombre".

III. BIOFACIES EOPALEOZOICAS DEL OESTE ARGENTINO

La comarca situada al Oeste y Sudoeste de Guandacol, La Rioja, se distingue entre otras del borde oriental de la Precordillera por el gran desarrollo vertical de la secuencia ordovícica y su riqueza en invertebrados marinos.

El estudio estratigráfico de esta agrupación de capas y faunas asociadas fue abordado sucesivamente por Furque (1958), Harrington y Leanza (1957) y Turner (1960), respectivamente. Sintetizando las ideas vertidas por los autores mencionados, el cuadro estra-

tigráfico local con sus faunas respectivas es el que se indica a continuación, en orden descendente:

Techo: Discordancia. Formación Panacán, Carbónico.

5. *Formación Trapiche.*

Espesor: 700 m.
Litofacies: areniscas y lutitas.
Biofacies: Biozona de *Dicellograptus divaricatus* var. *salopiensis*
Edad: Caradociana.

4. *Lutita Las Plantas.*

Espesor: 300 m.
Litofacies: Lutitas rugosas, areniscas y lutitas.
Facies: Biozona de *Dicranograptus nicholsoni.*
Edad: Caradociana.

3. *Conglomerado Las Vacas.*

Espesor: 350 m.
Litofacies: conglomerados.
Biofacies: sin reconocer.
Edad: Caradociana inferior - Llandeiliana.

2. *Caliza San Juan.*

Espesor: 1.500 m.
Litofacies: calizas y margas.
Biofacies: Biozona de *Proetiella tellecheai.*
Edad: Llanvirniana.

1. *Formación Gualcamayo.*

Espesor: 450 m.
Litofacies. lutitas negras.
Biofacies: Biozona de *Tetragraptus bigsbyi.*
Edad: Arenigiana.

Base: Falla.

Rodríguez y Belluco (1970), basándose en observaciones efectuadas en los afloramientos expuestos en el río Guandacol, al sur del cerro Urcuschum, modificaron el cuadro estratigráfico precedente.

Los citados investigadores indicaron que por arriba de las calizas de la Formación San Juan, se suceden lutitas negras fosilíferas que correlacionaron dubitativamente con la Formación Gualcamayo. Las relaciones estratigráficas entre ambas unidades no son específicamente señaladas en el trabajo, y pueden ser tanto normales como discordantes. El pasaje entre las lutitas negras fosilíferas y el suprayacente Conglomerado Las Vacas es dado como transicional.

La secuencia ordovícica de esta comarca fue nuevamente estudiada por el autor presente y como labor previa a la investigación bioestratigráfica. Fueron examinadas las secciones geológicas que afloran en las quebradas de los ríos Guandacol, Potrerillos, Las Plantas y Gualcamayo, respectivamente. Los resultados obtenidos se indican en los términos que siguen:

1. Las calizas de la Formación San Juan no presentan base expuesta a la observación.
2. En relación de neta concordancia a los bancos de caliza de la Formación San Juan, sigue un conjunto de lutitas fosilíferas con bancos de calizas interpuestas, que pasan en trancción a los niveles inferiores del Conglomerado Las Vacas.
3. Las lutitas negras son portadoras de una rica fauna integrada por graptolites principalmente. La presencia de *Tetragraptus bigsbyi* en la asociación, junto con otras formas, permiten identificar este conjunto pelítico con los depósitos de la Formación Gualcamayo, establecida precedentemente por Furque *(op. cit)*. Cabe destacar el hallazgo en estas sedimentitas de dos géneros de graptolites nuevos para el Ordovícico argentino siendo ellos *Loganograptus* sp., y *Zygograptus* sp., respectivamente.
4. Sobrepuestos concordantemente a los depósitos del Conglomerado Las Vacas se sucede un conjunto de lutitas negras con bancos de calizas fétidas intercaladas que llevan una fauna integrada por graptolites, trilobites y braquiópodos, seguida por una potente sucesión de psamitas y pelitas, en parte fosilíferas. En las graptofaunas fueron identificados *Nemagraptus gracilis* y *Climacograptus* aff. *bicornis*. Esta agrupación de capas fue reunida por Furque *(op. cit.)* dentro de las formaciones Las Plantas y Trapiche, respectivamente.

De las observaciones antes consignadas se infiere lo siguiente: *a*) La posición estratigráfica de las lutitas negras fosilíferas (For-

mación Gualcamayo) es la indicada por Rodríguez y Belluco *(op. cit.)*; *b*) necesidad de redefinir la Formación Gualcamayo de acuerdo con su nueva posición estratigráfica; *c*) con esta modificación, el cuadro formacional de la secuencia ordovícica al Oeste y Sudoeste de Guandacol, permanece tal como fuera descripto por Furque *(op. cit.)*.

Respecto del punto *b*), se ha de indicar que la sección tipo de la Formación Gualcamayo ha sido localizada en la rama septentrional, tramo medio, de la quebrada Potrerillos. En este sector, el cuerpo de la formación se halla expuesto en sus relaciones estratigráficas originarias.

1. *Descripción de columnas* (fig. 1).

Los caracteres lito y biofaciales y relaciones estratigráficas respectivas de la secuencia ordovícica de la Precordillera quedan integrados como sigue, según orden formacional ascendente:

a) *Formación San Juan*

Base: Falla.

Estratotipo: No se lo ha reconocido al presente por el intenso plegamiento de tipo asimétrico que afecta todo el conjunto.

Litofacies: Carbonática en todo su espesor. En la sección inferior y media prevalecen bancos macizos en la composición de hasta 1,50 m de espesor; hacia arriba decrece progresivamente el espesor de los bancos hasta alcanzar la potencia de láminas (1 cm).

Biofacies: Los restos fosilíferos sólo aparecen en los bancos de posición superior, habiendo sido identificadas las formas siguientes: (Harrington y Leanza, *op. cit.*)

Mendolaspis salagastensis Harr. *et* Leanza
Nanillaënus gualcamayensis Harr. *et* Leanza
Proetiella tellecheai (Rusconi)
Remopleuridoides preandinus Harr. *et* Leanza
Pliomera (?) sp.
Cyrtometopus (?) sp.
Orthis precordillerae
Maclurites sp.
Lituites sp.

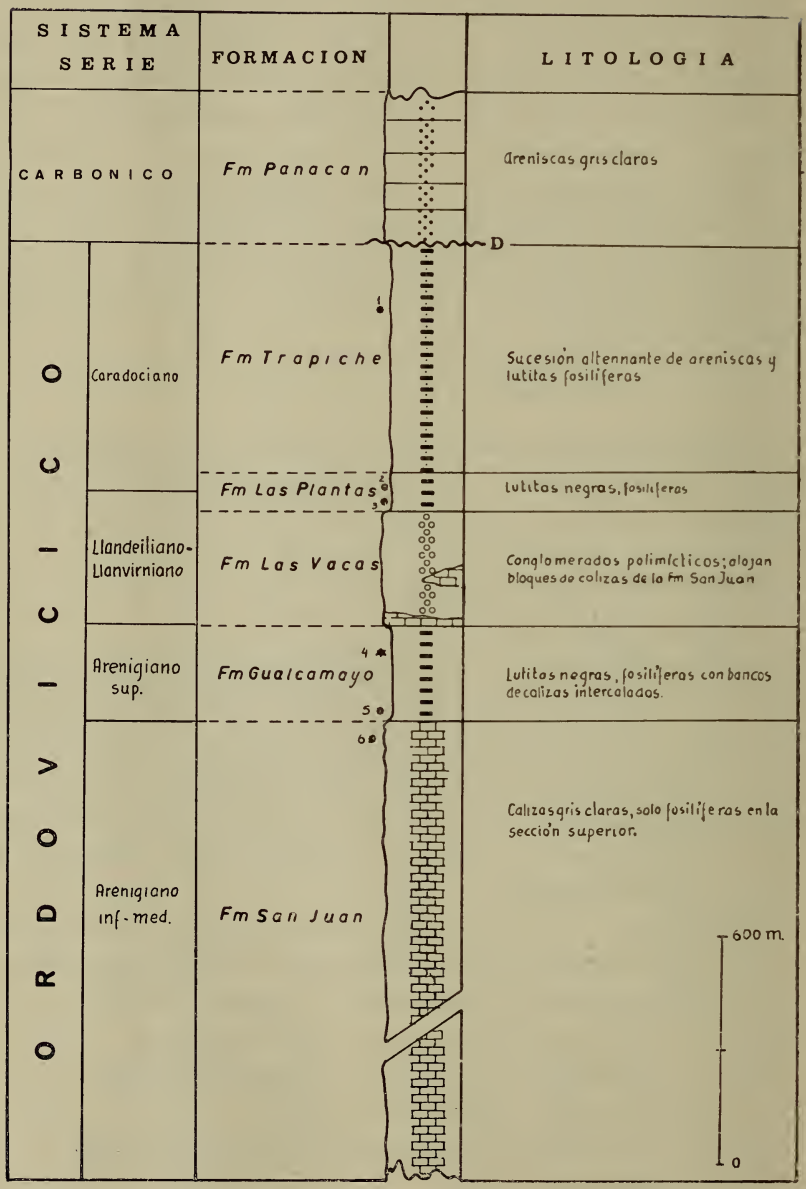


Fig. 1. — Columna estratigráfica de la secuencia ordovícica al Sudoeste de Guandacol, La Rioja. Referencias : * bancos fosilíferos : 1 - *Dicellograptus divaricatus* var. *salopiensis* ; 2 - *Climacograptus* aff. *bicornis* ; 3 - *Nemagraptus gracilis* ; 4 - *Tetragraptus bigsbyi* ; 5 - *Loganograptus* sp. ; 6 - *Proetiella tellecheai*.

A la lista anterior hay que agregar *Westonoceras* sp., y estructuras algales del género *Cryptozoon* sp.

Edad: Arenigiana inferior a media, inferida por la posición en secuencia de la entidad respecto de la Formación Gualcamayo suprayacente.

Espesor: 1.000 a 2.000 m.

Techo: Formación Gualcamayo, en relación concordante.

b) Formación Gualcamayo

Se mantiene esta denominación para identificar el volumen sedimentario que interpuesto entre la Formación San Juan y el Conglomerado Las Vacas, tiene su sección tipo en la rama septentrional, tramo medio, de la quebrada Potrerillos.

Base: Formación San Juan.

Estratotipo: el indicado anteriormente.

Litofacies: Lutitas negras. En los niveles superiores se intercalan bancos de calizas negras de hasta 0,30 m de espesor. Clastos de calizas provenientes de la Formación San Juan, de tamaño variado comprendido entre guijarros y bloques están repartidos esporádicamente en los nieveles superiores de la formación y donde se tornan más abundantes.

Biofacies: Faunas graptolíticas han sido reconocidas en todo el espesor de la formación, y aparecen tanto en las lutitas negras como en los bancos de calizas. La fauna es numerosa y está caracterizada por la presencia de *Tetragraptus bigsbyi* (Hall), al que se asocian los nuevos géneros *Loganograptus* sp., y *Zygograptus* sp.

Edad: Arenigiana superior.

Espesor: 250 m.

Techo: Conglomerado Las Vacas, en relación concordante.

c) Conglomerado Las Vacas.

Estratotipo: Quebrada Las Plantas, tramo superior.

Litofacies: Psefita integrada por clastos comprendidos entre el tamaño de partículas y bloques, unida por una mátrix de psamita fina, silicificada. La composición de los clastos es variada, reconociéndose rocas del Basamento Cristalino, calizas de la Formación San Juan y aún fragmentos lutíti-

cos de la Formación Gualcamayo. Un rasgo a destacar en el depósito son los grandes bloques de calizas de la Formación San Juan que, sin orden alguno, se distribuyen preferentemente en la base de la entidad. En la base del conglomerado, la distribución de los clastos es singularmente caótica, alternando los bloques de caliza con guijarros de igual composición, que aparecen mezclados con material lutítico removido de la infrastante Formación Gualcamayo. Dentro del cuerpo no se advierten planos de estratificación, y cuando éstos aparecen están señalados por los contactos de lechos clásticos de desigual granulometría.

Biofacies: No han sido reconocidas.

Edad: Llanvirniana-Llandeiliana inferior a media. Ha sido inferida por estar comprendido el cuerpo de la formación entre capas que llevan en su base *Tetragraptus bigsbyi* (Arenigiano superior) y *Nemagraptus gracilis* (Límite Llandeiliano-Caradociano).

Espesor: 300 m.

Techo: Formación Las Plantas, en relación concordante.

d) *Formación Las Plantas.*

Estratotipo: Quebrada Las Plantas, tramo superior.

Litofacies: En la sección tipo aparece integrada por dos tipos litológicos: en la base lutitas negras con bancos de calizas fétidas intercaladas de unos 60 m de potencia: hacia arriba sigue un conjunto de mayor potencia relativa caracterizado por una alternancia de psamitas grises y pelitas verdes en bancos de hasta 1,00 m de espesor. Las lutitas negras presentan un desarrollo local, restringido al área del estrato tipo.

Biofacies: Sólo aparecen en las facies de lutitas negras y calizas fétidas interpuestas, habiéndose reconocido una fauna integrada por graptolites, trilobites y braquiópodos. Entre los primeros se han identificado:

Nemagraptus gracilis (Hall)

Climacograptus aff. *bicornis* (Hall).

Dicranograptus sp.

Edad: Llandeiliana para la sección inferior de las lutitas negras; los restantes niveles de la formación son referidos al Caradociano.
Espesor: 150-200 m.
Techo: Formación Trapiche, en relación concordante y transicional.

e) *Formación Trapiche.*

Estratotipo: Quebrada de Gualcamayo, tramo superior.
Litofacies: Sucesión alternante integrada por bancos de psamitas grises y lutitas verdes, de hasta 0,80 m de espesor. Bancos de lutitas negras se intercalan en los niveles medio y superior de la formación.
Biofacies: Está vinculada con los bancos de lutitas negras intercalados en la secuencia, habiéndose reconocido una graptofauna integrada por:

Dicellograptus divaricatus var. *salopiensis* Elles y Wood.

Edad: Caradociana.
Espesor: 600 m.
Techo: Formación Panacan en relación concordante.

2. *Caracteres biofaciales.*

Aunque las faunas ordovícicas del borde oriental de la Precordillera pertenecen en conjunto al dominio del campo miogeosinclinal, ellas se identifican con dos estadios distintivos de la evolución geotectónica de la referida unidad. Los estadios enunciados corresponden (Borrello, 1961, 1969) al "régimen de la vacuidad" y "régimen del flysch", cuyos caracteres biofaciales respectivos indicamos a continuación.

a) *Régimen de la vacuidad.*

Hállase representado por los conjuntos de calizas correspondientes a las Formaciones La Laja (Cámbrica) y San Juan, respectivamente. Esta última lleva el cuadro faunístico antes mencionado, presidido por *Proetiella tellecheai* como elemento de mayor interés bioestratigráfico en la asociación. El examen de la lista de fósiles consignados para la Formación San Juan, indica que los elementos

faunísticos dominantes están representados por trilobites, cefalópodos, braquiópodos y gastrópodos, mientras que los restos de algas estromatolíticas aparecen como formas aisladas y raras.

En dirección Oeste, es decir hacia el campo de la vacuidad eugeosinclinal, el cuadro paleobiológico mencionado se empobrece gradualmente al punto que las Formaciones Farallones y Bonilla, equivalentes laterales de las Formaciones La Laja - San Juan, carecen totalmente de restos orgánicos.

b) *Régimen del "flysch"*

Comprende los volúmenes sedimentarios de las Formaciones Gualcamayo, Las Vacas, Las Plantas y Trapiche, respectivamente. Dentro del variado cuadro litológico que compone esta secuencia formacional, los restos fósiles están limitados exclusivamente a las facies de lutitas negras. Por lo tanto son fosilíferas la Formación Gualcamayo en todo su espesor y parcialmente las Formaciones Las Plantas y Trapiche.

La composición de estas faunas es más rica en géneros y especies que la indicada para el régimen de la vacuidad. Aparece integrada principalmente por graptolites y en menor proporción por trilobites y braquiópodos confinados a los bancos de calizas negras, parcialmente fétidas. Según datos de Furque (1958, 1963) y Turner (1960), la fauna graptolítica, considerada en conjunto sin discriminación formacional, comprende un total de 24 géneros, a los que ahora se agregan los dos nuevos géneros localizados por el autor presente en los depósitos de la Formación Gualcamayo.

Igualmente empobrecen las graptofaunas del régimen del flysch hacia los sectores más internos del campo ortogeosinclinal, conforme lo señalan los restos escasos de estas formas identificados al presente en el borde occidental de la Precordillera (Angelelli y Trelles, 1938). Fragmentos de *Climacograptus* sp. y *Amplexograptus* sp. constituyen los únicos restos de graptolitos localizados en las lutitas negras, en parte afectadas con metamorfismo de bajo grado, de la Formación La Alcaparrosa, expuesta inmediatamente al Sudeste de Calingasta, San Juan.

IV. BIOFACIES DE PLATAFORMA

La cubierta sedimentaria de Tandilia ha sido indicada como típica de plataforma (Cuerda, 1970). En su composición participan dos tipos litológicos dominantes a saber: *a*) sedimentitas clásticas (ortocuarcitas, areniscas cuarcíticas y conglomerados finos) y *b*) sedimentitas carbonáticas (calizas y dolomías).

Dos asociaciones paleobiológicas diferentes se vinculan con cada uno de los conjuntos litológicos mencionados. Las sedimentitas clásticas se caracterizan por llevar únicamente restos de fósiles problemáticos, representados por trazas, restos tubiformes y cuerpos de tamaño y forma variable (Borrello, 1966). Sobresalen en el conjunto los ichnogéneros *Arthrophycus*, *Cruziana* y *Crossopodia* como los de mayor implicancia bioestratigráfica.

En los depósitos carbonáticos, sólo las dolomías son portadoras de restos orgánicos, y están representados por acumulaciones estromatolíticas de los géneros *Collenia* sp. y *Cryptozoon* sp., respectivamente [1], El examen de las secciones geológicas que afloran en el área de Sierra Baya permiten señalar que los estromatolitos presentan una posición estratigráfica definida, intercalándose en los niveles superiores del cuerpo dolomítico local y en las proximidades de su contacto con las Cuarcitas Superiores, de las que está separado por un evidente plano de discordancia erosiva.

Las estructuras estromatolíticas se presentan en bancos de espesores variables, que oscilan entre un mínimo de 12 cm (Cantera "La Teresa") y un máximo de 3 m (Cantera "Falabella SRL") (figs. 3 y 4). Ha de admitirse en este último sector una mayor potencia de las acumulaciones algales, pues el techo del banco respectivo está truncado por un plano de discordancia erosiva, por arriba del cual se sucede un conglomerado de base correspondiente a las Cuarcitas Superiores.

En base a la forma y disposición de las laminillas estromatolíticas fueron reconocidos dos tipos de estructuras algales, cuyas características se indican seguidamente:

a) *Estructuras tipo "A"*. En secciones longitudinales, las trazas

[1] Se excluyen de estas biofacies los restos del braquiópodo descripto por Harrington (1940), y hasta tanto no se confirme la presencia de formas semejantes con nuevos hallazgos.

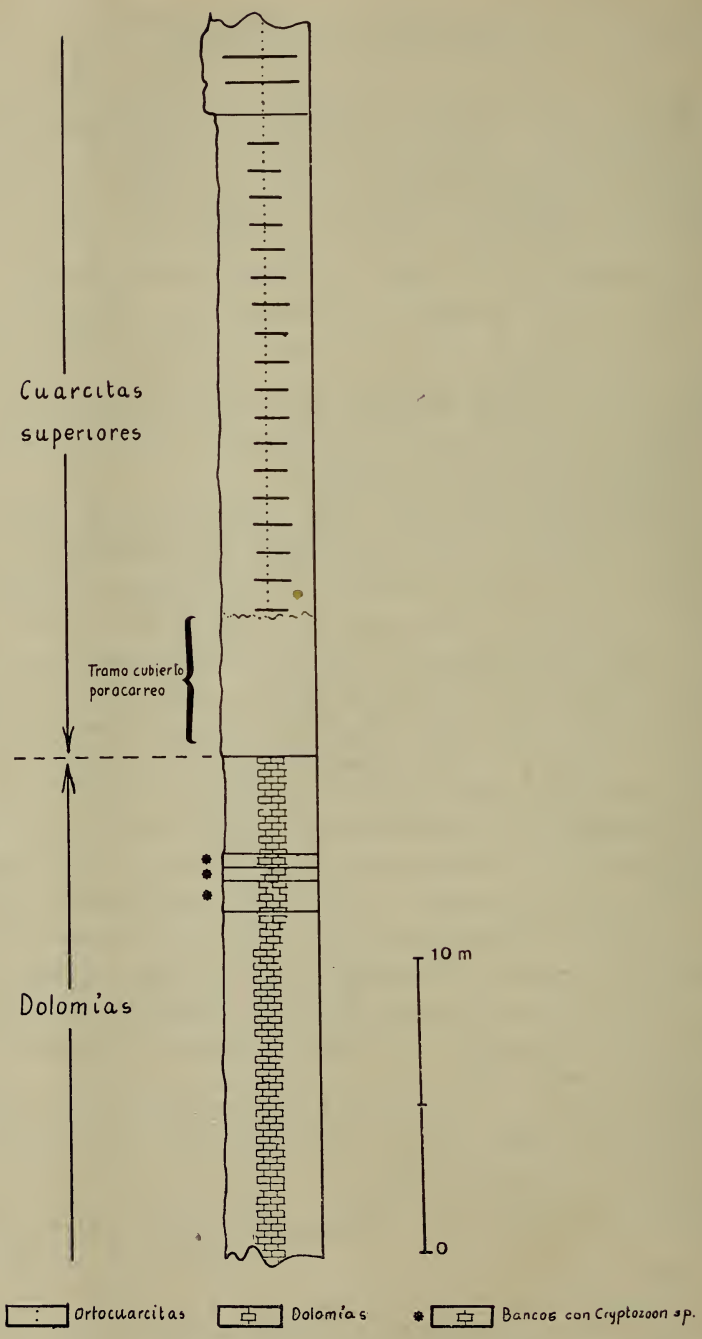


Fig. 2. — Columna estratigráfica expuesta en Cerro Aguirre (Cantera Malegui SRL).

son suavemente convexas hasta rectangulares con tendencia a disponerse paralelamente en los niveles superiores del banco por aumento progresivo de los radios de curvaturas respectivos. Hacia arriba, las acumulaciones algales apare-

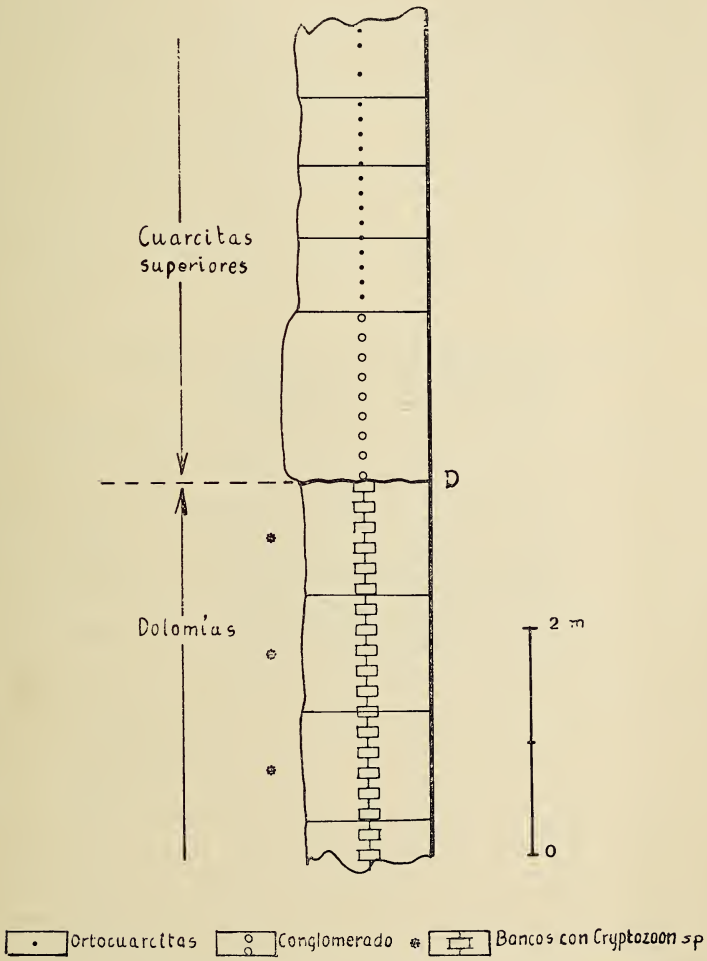


Fig. 3. — Columna estratigráfica expuesta en Boca Sierra (Cantera Falabella S.R.L.)

cen truncadas por los bancos inmediatamente sobrepuestos. Vistos en planta, los domos son de contorno circular hasta elíptico, con un diámetro máximo de hasta 10 cm. No fueron observadas digitaciones laterales en las columnas estromatolíticas, carácter morfológico que permite referir estas

estructuras al género *Cryptozoon* sp. Las estructuras mencionadas fueron observadas en el frente de la cantera "La Teresa", en Cerro Largo.

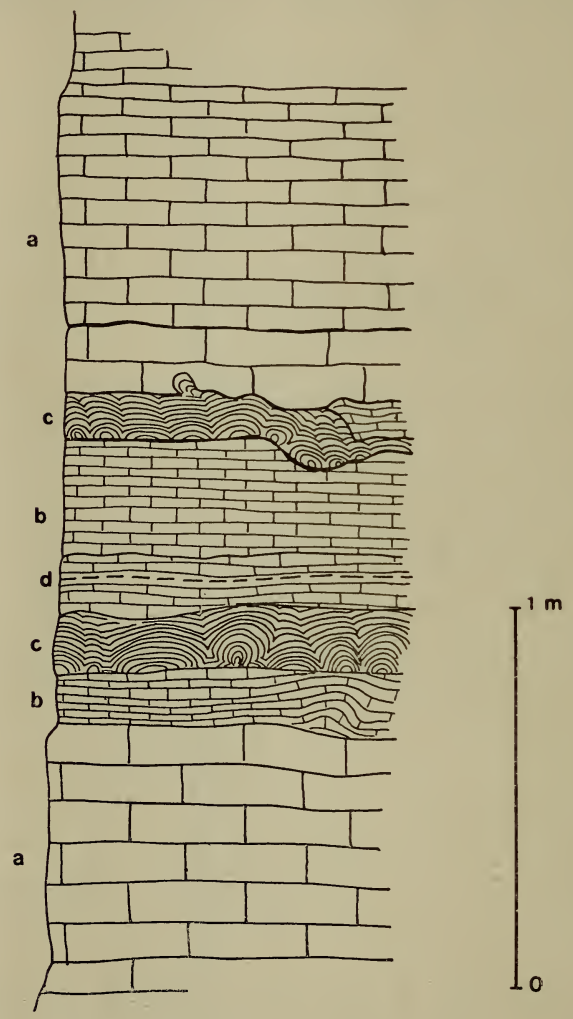


Fig. 4. — Perfil geológico expuesto en el frente de la cantera « La Teresa », Cerro Largo. Referencias : *a*, dolomía de estructura maciza : *b*, dolomía con estratificación laminar ; *c*, bancos estromatolíticos con *Cryptozoon* sp. ; *d*, intercalación lutítica.

b) *Estructuras tipo "B"*. Las laminillas son marcadamente convexas y el distanciamiento entre juntas sucesivas es de hasta

3 cm. Es una característica la constancia del radio de curvatura de las laminillas estromatolíticas y, en consecuencia, la estructura típicamente columnar se mantiene sin cambios en todo el espesor del biostroma. En planta los domos presentan contorno circular a subcircular con diámetros máximos de hasta 3 cm, a la vez que están regularmente espaciados y sin contacto mutuo entre sí. La ausencia de digitaciones en las columnas estromatolíticas permite referirlas, como en el caso precedente, al género *Cryptozoon* sp. Las estructuras fueron observadas en los frentes de las canteras Malegui SRL y Falabella SRL, donde el espesor de las acumulaciones algales asciende a unos 3 m.

V. CORRELACION BIOFACIAL: CONCLUSIONES

El Paleozoico inferior de la Argentina, al que pertenecen las biofacies del cordón septentrional bonaerense, se caracterizan por presentar un cuadro geotectónico, lito y biofacial coherente, cuyo respectivo análisis geológico cabe en los términos que siguen: la Cordillera Frontal, Precordillera y el ámbito central de la Argentina, integraron sucesivamente en el tiempo eopaleozoico un conjunto estructural en el que se ha comprobado el siguiente ordenamiento de ambientes paleogeográficos: *a*) intérnide eugeosinclinal en la Cordillera Frontal; *b*) extérnide miogeosinclinal, en la Precordillera y *c*) ultra extérnide cratónico, con una cobertura sedimentaria en la zona central y atlántica del país.

El tren litofacial es progresivo y en el mismo orden dado: rocas metamórficas de bajo grado en el ambiente intérnide; rocas carbonáticas en el ambiente extérnide y clástico-carbonáticas en la plataforma nobonaerense. El Paleozoico inferior tiene en la Cordillera Frontal 7.000 m de espesor y 3.000 en la Precordillera, mientras que en la plataforma está reducido a unos 112 m.

Desde el punto de vista paleobiológico, las algas del género *Cryptozoon* sp. señaladas para el sector bonaerense indican típicos biostromas de plataforma, mientras que en el ambiente de la Precordillera su distribución es reducida y limitada a la zona marginal (Mendoza y San Juan) donde se presentan en depósitos de las Formaciones La Laja y San Juan, respectivamente. La edad de estas rocas se ha indicado dentro del Cámbrico y Ordovícico inferior. Di-

chos estromatolitos en la Precordillera son en consecuencia cambro-ordovícicos, es decir una edad Paleozoica inferior, a la que también adhieren las dolomías bonaerenses, sobre cuyo techo encontramos la asociación de fósiles problemáticos mencionados en la parte biofacial correspondiente. El conjunto de formas enunciadas sugiere una coetaneidad paleobiológica entre los ámbitos de plataforma (Sierras Septentrionales) y miogeosinclinal (Precordillera), respectivamente.

LISTA DE OBRAS CITADAS EN EL TEXTO

Angelelli, V. y Trelles, R. A. (1938). *Las alumbreras de Rodeo y Barreal y los sulfatos de hierro de la Alcaparrosa (prov. de San Juan).* Bol. Obr. San. Nación, t. II, ns. 8, 9 y 10. Buenos Aires.

Borrello, A. V. (1961). *El género « Westonoceras » entre los cefalópodos ordovícicos de la Precordillera de San Juan.* Not. Mus. La Plata, t. XX, Geol. n. 72. La Plata.

— (1965). *Sistemática estructural sedimentaria en los procesos de la orogénesis.* An. Com. Inv. Cient. Prov. Buenos Aires, Vol. VI. La Plata.

— (1966). *Paleontografía bonaerense.* Fasc. V. Trazas, restos tubiformes y cuerpos fósiles problemáticos de la Formación La Tinta. Sierras Septentrionales. Provincia de Buenos Aires. La Plata.

— (1967). *Sobre « Cryptozoon » sp. alga del Llanvirniano de Talacasto, San Juan.* Ameghiniana, Rev. Asoc. Pal. Argentina, T. V, n. 1. Buenos Aires.

— (1969). *Los geosinclinales de la Argentina.* An. Inst. Nac. Geol. Minería, t. XIV. Buenos Aires.

Cuerda, A. J. (1970). *Las series cuarcíticas de la Provincia de Buenos Aires y N.E. patagónico.* Simp. Geol. Prov. Buenos Aires, La Plata (en prensa).

Furque, G. (1958). *El Ordovícico de la Precordillera riojana.* Rev. Mus. La Plata (N.S.), Sec. Geol., n. 28. La Plata.

— (1963). *Descripción geológica de la hoja 17* b-*Guandacol. Prov. La Rioja-Prov. San Juan.* Dir. Nac. Geol. Minería, Bol. 92. Buenos Aires.

Harrington, H. J. (1940). *La edad de la dolomita de Olavarría y la estructura de corrimiento de las Sierras Bayas.* Rev. Mus. La Plata (N.S.), T. I, Geol., La Plata.

Harrington, H. J. y Leanza, A. F. (1957). *Ordovician trilobites of Argentina.* Univ. Kansas, Dept. Geol., Sp. Publ., 1. Lawrence.

Rodríguez, E. J. y Belluco, A. E. (1970). *Aportes al conocimiento de la Precordillera. Región del cerro Urcuschun-Guandacol (Provincia de La Rioja).* Cuart. Jorn. Geol. Argentinas, t. II. Buenos Aires.

Turner, J. C. M. (1960). *Faunas graptolíticas de América del Sur.* Rev. Asoc. Geol. Argentina, t. XIV, 1-2. Buenos Aires.

Weller Marvin, J. (1960). *Diferenciación de facies estratigráficas y su nomenclatura* (traducción). Bol. Inf. Petrol., n. 322. Buenos Aires.

Comisión de Redacción de los

ANALES DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

Dr. Jorge A. L. Brieux
Ing. Agr. Arturo Burkart
Dr. Horacio H. Camacho
Dr. Pedro Cattaneo
Ing. Roberto D. Cotta
Cap. de Fragata (R) Luis M. de la Canal
Dr. José M. Gallardo
Dr. Juan A. Izquierdo
Clmte. (R) Rodolfo N. M. Panzarini
Ing. Agr. José A. Pastrana
Dr. Luis A. Santaló
Dr. Otto Schneider
Dr. José Federico Westerkamp

NORMAS PARA LOS AUTORES

1. ANALES publica unicamente trabajos originales e inéditos ; solamente por excepción podrá incluir trabajos cuya noticia se haya dado por otra publicación.
2. La publicación en ANALES es gratuita. Las separatas que soliciten los autores (o las entidades a que estén vinculados) son con cargo a los mismos. El requerimiento deberá hacerse por escrito y antes de iniciar la impresión.
3. Los autores son personalmente responsables de la tesis y del contenido de sus trabajos y deberán realizar las correcciones de las pruebas de imprenta de dichos trabajos.
4. La Sociedad Cientifica Argentina se reserva el derecho de rechazar cualquier trabajo que sea sometido para publicación en ANALES, si así lo considerara conveniente.
5. Los trabajos deberán ser presentados escritos a máquina, a doble espacio, en papel tamaño oficio o carta, utilizando una sola de las caras del papel y redactados en castellano. Las fórmulas podrán ir manuscritas y deberán ser suficientemente claras para la labor de la imprenta. Los gráficos se dibujarán en tinta china, o por otro medio, de manera tal de permitir la fácil y buena preparación de los clisés ; esto último es aplicable a todo tipo de ilustración. La cantidad será la mínima compatible con las necesidades de la buena comprensión del trabajo.
6. Los trabajos, luego de su título, llevarán un resumen en castellano y otro en idioma extranjero, éste último de no más de 150 palabras. Dichos resúmenes deberán señalar el problema planteado, la indicación de los procedimientos y procesos y las conclusiones a que se arribe, y hacer referencia sobre la precisión de los resultados, todo ello de manera sintética.
7. Los escritos originales, destinados a la Dirección de ANALES, serán remitidos a la Administración de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145, Capital Federal, a efectos de registrar fecha de entrega y posterior envío al Director.
8. La publicación de los trabajos, una vez aceptados, estará sujeta a las posibilidades de la Sociedad y a las exigencias de diagramación de ANALES. La Sociedad se reserva el derecho de determinar la entrega de ANALES en la cual aparecerán los trabajos.

Correo Argentino
Cent. (B)

FRANQUEO PAGADO
Concesión N° 1186

TARIFA REDUCIDA
Concesión N° 6247

BRITISH MUSEUM
17 MAY 1973
NATURAL HISTORY

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

DIRECTOR: Dr. ANDRES O. M. STOPPANI

NOVIEMBRE-DICIEMBRE 1972 — ENTREGAS V-VI — TOMO CXCIV

SUMARIO

Pág.

SERIE II, CIENCIAS APLICADAS, Nº. 31

ALBERTO HUGO PUPPO, Los teoremas de energía en la mecánica del sólido..... 199

ANALES DE LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

HÉCTOR M. PUCCIARELLI, Relaciones entre huesos wormianos y otros rasgos neurocraneanos sobre un grupo racial homogéneo..... 233

ELÍAS R. DE LA SOTA, Las Pteridofitas y el Epifitismo en el Departamento del Chocó (Colombia)..... 245

HARALDO E. CHRISTIANSEN, MARÍA E. CABRERA Y SONIA R. BRODSKY, Posibilidades de aplicación de una técnica estereométrica en la determinación de la fecundidad y en los cálculos de los procesos de reabsorción ovocitaria en invertebrados marinos..... 279

INDICE GENERAL DEL TOMO CXCIV..... 299

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1972

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

SOCIOS HONORARIOS

Ing. Enrique Butty
Dr. Luis F. Leloir
Dr. Selman Waksman
Dr. Florentino Ameghino †
Dr. Valentín Balbín †
Ing. Santiago E. Barabino †
Dr. Carlos Berg †
Dr. Germán Burmeister †
Ing. Vicente Castro †
Ing. Enrique Chanourdie †
Dr. Carlos Darwin †
Dr. Alberto Einstein †
Dr. Enrique Ferri †
Dr. Angel Gallardo †
Dr. Benjamín A. Gould †
Dr. Cristóbal M. Hicken †
Dr. Eduardo L. Holmberg †
Dr. Bernardo A. Houssay †
Ing. Luis A. Huergo †
Ing. Eduardo Huergo †
Dr. Mario Isola †
Dr. Juan J. J. Kyle †
Dr. César Lombroso †
Ing. Guillermo Marconi †
Dr. J. Mendizábal Tamborel †
Dr. Walter Nernst †
Dr. R. A. Phillippi †
Dr. Guillermo Rawson †
Dr. Alfredo Sordelli †
Dr. Carlos Spegazzini †
Dr. Pedro Visca †
Dr. Estanislao S. Zeballos †

JUNTA DIRECTIVA

Presidente	Cap. de Navío (R.) Emilio L. Díaz
Vicepresidente 1º	Dr. Roberto F. Recoder
Vicepresidente 2º	Ing. Agr. Juan J. Burgos
Secretario	Ing. Agr Eduardo Pous Peña
Prosecretario	Dr. Horacio E. Bosch
Tesorero	Dr. Benito S. Colqui
Bibliotecario	Dr. Luis A. Santaló

Vocales Titulares :

Ing. Lucio R. Ballester
Ing. Eduardo Braun Cantilo
Ing. Pablo R. Gorostiaga
Ing. Eitel Hernani Lauria
Dr. Martiniano Leguizamón Pondal
Clmte. (R) Rodolfo N. M. Panzarini
Ing. Agr. Enrique M. Sívori
Dr. Andrés O. M. Stoppani
Dr. Julio V. Uriburu

Vocales Suplentes

Dra. Sara Mabel Abecasis
Cap. de Corb. (R) Néstor C. L. Granelli
Dr. Carlos A. Márquez
Ing. Agr. Ichiro Mizuno
Dr. Ricardo Negroni
Dr. Jorge R. A. Vanossi

SECCIONES DEL INTERIOR

Comisión Directiva

San Juan

Presidente
Doctor Indalecio Carmona Ríos
Vicepresidente
Ingeniero Fernando Volponi
Secretario
Profesor César H. Guerrero
Tesorero
Doctor Duilio S. Graffigna
Vocales Titulares
Doctor Antonio Aguilar
Ingeniero Santiago S. Graffigna
Ingeniero Luis Autard
Vocales Suplentes
Doctor Pablo Alberto del Carril
Doctor Emilio Maurin Navarro
Ingeniero Humberto Quiroga Echegaray
Ingeniero Jorge G. de Luca
Revisores de Cuentas
Ingeniero Emilio L. Romito
Ingeniero Enrique Gatti
Enólogo Alberto Baistrocchi

Santa Fe

Presidente
Dr. Argentino A. Bonetto
Vicepresidente
Dr. Ezio Emiliani
Secretario
Prof. Clarice T. Pignalberi
Tesorero
Ing. Quím. Enrique A. Virasoro
Vocales
Ing. Quím. Guillermo Berraz
Ing. José M. Parera

La Plata

Presidente
Ing. Roberto Diego Cotta
Vicepresidente
Ing. Camilo B. Rodríguez
Secretario
Dr. Luis M. Boggia
Prosecretario
Ing. Horacio C. Albina
Tesorero
Dr. Teodoro G. Krenkel
Protesorero
Ing. Pedro Diego Jensen
Vocales
Dr. Max Birabén, Dr. Homero Bibiloni, Dr. Jorge J. Ronco, Dr. Rodolfo Disalvo, Dra. Ives L. Danna, Ing. Aaron Beilinson e Ing. José G. Romano Yalour.

Impreso en Imprenta Coni S.A.C.I.F.I., Perú 684, Buenos Aires, República Argentina

PEZZANO, HILDA

Posible mecanismo de óxido-reducción en un sistema de partículas subcelulares

Experimental data from the kinetics of oxidation-reductioa processes in a system of subcellular particles, such as one obtained from *Mycobacterium phlei*, fits theoretical curves derived from the Elovich equation for solid state mechanisms. The possibility that these mechanisms occur in that particulate system is discussed.

Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIII, Mar.-Abr., 1972, pgs. 97-117

COHEN ARAZI, S. Y KRENKEL, T. G.

Rehidratación de meta-alunita

Samples of meta-alunite, obtained at 500° - 550° - 600° y 700°C were rehydrated at 120° - 160° and 185°C at variable rehydration times. The samples were studied by differential dynamic calorimetry and X-ray diffraction techniques, it was observed that, under the experimental conditions used, a similar structure to the original alunite was regenerated although with lower dehydroxylation heat. The samples dehydroxylated at 500° and 550°C were better rehydrated to the original alunite structure than the ones dehydroxylated at 600° and 700°C.

Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIII, Mar.-Abr., 1972, pgs. 119-126

RETTORI, CARLOS, BARBERIS, GASTON E. Y WESTERKAMP, JOSE F.

Medición de coeficientes de spin-red por el método de tensiones uniaxiales

A system has been built for doing experiments on the influence of uniaxial stresses in the electron paramagnetic resonance spectra, particularly in the measurement of so-called spin-lattice coefficients. Measurements have been made in Mn^{++} in MgO ; the line shifts observed for the transitians $-5/2 \longleftrightarrow -3/2$ and $+3/2 \longleftrightarrow +1/2$ as a function of the applied stresses lead to the value for the spin-lattice-coefficient $C_{11} = 6{,}2 \times 10^{-13}$ cm/dyn.

Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIII, Mar.-Abr., 1972, pgs. 127-133

VARELA, J. C., PEREIRA, E. y KRENKEL, T. G.

Actividad de la montmorillonita en el sistema reológico bentonita-agua

The tixotropic behavior of the montmorillonitic fractions of two Argentine bentonites occuring in differents regions of the country is studied. Shear stress vs shear rate curves were obtained with a cone and plate rotationel viscometer.

Water suspensions of tho montmorillonite fractions and suspensions containing also kaolin, quarz and feldspar evidence an heterogeneous distribution of positive and negative charges in the surface of both montmorillonitic fractions. These suspensions also allow determining the degre of activity of the differents minerals in the mixture. These particular mixtures composition are charaeteristic of bentonites.

The different theories about tixotropec bentonite-water gel structure found in the literature are analyzed in the light of the experimental results and cannot thoroughtly be appled. This allows to conclude that a generalized theory explaining the bentonitc gel structure cannot be set.

Anales Comis. Invest. Científicas, Pcia. B. Aires

Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Jul.-Ago., 1972, págs. 51-68

BRUNA, P. J., SICRE, J. E. y SCHUMACHER, H. J.

Reacciones de los átomos de flúor y de los radicales FO con compuestos N, O, F. I) Observaciones respecto del comportamiento de los átomos de flúor y radicales FO frente al ONF, FNO_2 y NO_3F II) La cinética y el mecanismo de la reacción fotoquímica entre el monóxido de diflúor (F_2O) y el nitrato de flúor (NO_3F)

The behaviour of F-atoms and FO-radicals against nitrosyl fluoride, nitryl fluoride and fluorine nitrate is reported.

NOF reacts, at room temperature, with F-atoms which were produced by photolysis of F_2. The final product is trifluoramine oxide (F_3NO) with a ow quantum yield. At the same conditions F-atoms do not react with NO_2F or NO_3F giving any stable compound.

FO-radicals produced by photolysis of F_2O react with the three above mentioned molecules. With NOF the final product is NO_2F. The quantum yield is less than one and depends on the concentration of NO_2F, which acts as an inhibitor. This behaviour could be explained with the results obtained in the quantitative study of the reaction between FO-radicals and NO_3F molecules. The final products of this reaction are NO_2F, F_2 and O_2. NO_2F has a strong inhibiting effect, which decreases rapidly with the increases of temperature.

It was possible to elaborate a mechanism, which explained in a quantitative manner all the experimental results. The essential part of this mechanism is the formation of the unstable intermediate, F_2NO_3, in equilibrium with FO and FNO_2: $FO + FNO_2 \rightleftarrows F_2NO_3$. The kinetical parameters of the different steps are given.

Anales Comis. Invest. Científicas, Pcia. B. Aires.

Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Jul.-Ago., 1972, págs. 69-80

CHAROLA, A., JURIO, R. y MANUELE, R.

Determinación de la constante de equilibrio del ácido cianhídrico por titulación argentimétrica y alcalimétrica simultáneas

The equilibrium constant of the hydrogen cyanide acid is determined by titration of cyanide-hydrogen cyanide solutions with silver nitrate using potassium iodide as an end point indicator. The acidity produced by the dicyanoargentate complex formation is titrated with sodium hydroxide using a glass electrode. These operations are done simultaneously to maintain the isohydric condition throughout the titration. The experiments are repeated at different pH. The cyanide-hydrogen cyanide solutions age, therefore recently prepared ones must be used each time. The activity constant obtained at 20°C and ionic strength 0,08 yields a $pK = 9,38 \pm 0,01$.

Anales Comis. Invest. Científicas, Pcia. B. Aires

Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Jul.-Ago., 1972, págs. 81-88

OLIVIER, SANTIAGO R., ESCOFET, ANAMARIA, PENCHASZADEH, PABLO y ORENSANZ, JOSE M.

Estudios ecológicos de la región estuarial de Mar Chiquita (Bs. Aires, Argentina) II. Relaciones tróficas interespecíficas

The components of the communities described on Part I were studied related to their diet in order to establish the main trophic relationships.

The lagoon feeding resources were divided in seven groups: (*a*) detritus; (*b*) phytoplankton and phytobenthos: (*c*) zooplankton; (*d*) zoobenthos; (*e*) nekton; (*f*) terrestial insects; (*g*) bacteria.

Benthonic-demersal and Supralittoral chains were inentified, linked by birds who feed on both systems. Middlittoral and Infralittoral chains depens on organic detritus, supralittoral chains lay on the fanerogams vegetation. The main link in the benthonic-demersal chains is the Polychaeta *Laeonereis pandoensis*.

Anales Comis. Invest. Científicas, Pcia. B. Aires
Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Jul.-Ago., 1972, págs. 89-104

MARTINEZ, CELSO, ARVIA, ALEJANDRO, J. y WARGON, JORGE A.

La cinética y el mecanismo de la reducción electroquímica del ión amonio disuelto en dimetilsulfóxido sobre platino

The electrochemical reduction of ammonium ion dissolved as ammonium nitrate in DMSO on platinum yields ammonia and hydrogen at the ratio 2 : 1.

In the temperature range from 25 to 44°C, the kinetics of the reaction, either under stationary and non-stationary conditions, fits a reaction mechanism which involves the participation of adsorption competition between molecules of the system and hydrogen atoms, assuming the recombination of these adatoms is rate determining.

Anales Comis. Invest. Científicas, Pcia. B. Aires
Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Set.-Oct., 1972, págs. 135-180

CUERDA, ALFREDO J.

Estudio biofacial comparado entre las faunas Eopaleozoicas bonaerenses y del Oeste Argentino

The litho and biofacies features of the Sierras Septentrionales of Buenos Aires Province and western Precordillera are herein described. The structures of both regions are related to platform and orthogeosyncline environments. The first is characterized by a thin clastic-carbonatic sequence, with stromatolitic algae and problematical fossils. In the second region, which represents the eastern part of the orthogeosyncline, carbonatic and black shales occur, with shelly faunas and rare stromatolitic structures and graptolites being respectively representative of the two facies. Nearer to the eugeosyncline these faunas are absent. It is thought that in early Paleozoic times, both environments developed together within a coherent tectonic framework.

Anales Comis. Invest. Científicas, Pcia. B. Aires
Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Set.-Oct., 1972, págs. 181-198

PUCCIARELLI, HECTOR M.

Relaciones entre huesos wormianos y otros rasgos neurocraneanos sobre un grupo racial homogéneo

Occipital wormian bones were studied against a sample taken from an Andido racial group living in the N.W. of Argentina (Calchaquís). These were considered from two points : 1) as discontinned features and 2) as quantitative variables. Their probable relation to the other cranial features was determined. The features considered were : shape and capacity, basilar length, degree of lambdoidal sutural complex, occipital curvature, plagiocephaly and artificial deformation. The variations of shape, basilar length, occipital curvature, sutural complexity and artificial deformation were found to have no direct relation to the occipital wormians. The development of the latter ones may be influenced by somatic variations of the cranial capacity. Neurocranial assymetries not provoked by artificial deformation, are closely connected to wormian bones. The findings permit to conclude that the factors regulating the presence of occipital wormian bones are basically exogenous ; that they are connected whit disturbances in nutritional balance undoubtedly suffered by the Indian populations from which our samples have came down.

Anales Comis. Invest. Científicas, Pcia. B. Aires
Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Nov.-Dic., 1972, págs. 233-243

DE LA SOTA, ELIAS R.

Las Pteridofitas y el Epifitismo en el Departamento del Chocó (Colombia)

This paper represents the preliminary results from the botanic exploration to the Chocó Department, Colombia, made during the winter of 1971 (January-April). The author analyses the systematic composition and structure of the fern epiphytic communities in several selected localities of the Chocó. He confrontes these informations with others which caracterize the neighbouring areas (Andes, Panamá-Costa Rica). Three floristic complexes are present in the Chocó fern-flora : andean, chocoan and panamenian-costarican. The andean elements appear in the highest part of the Baudó Mountains (Alto del Buey) and they come dawn to the Chocó lowland from the western slopes of the Andes. The author adds informations on the altitudinal distribution, structure of the fern epiphytic populations in disturbed forest and gallery forests and geographic-climatic data on the area in general. Maps and diagrams are also given.

Anales Comis. Invest. Científicas, Pcia. B. Aires
Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Nov.-Dic., 1972, págs. 245-278

CHRISTIANSEN, HARALDO E., CABRERA, MARIA E. Y BRODSKY, SONIA R.

Posibilidades de aplicación de una técnica estereométrica en la determinación de la fecundidad y en los cálculos de los procesos de reabsorción ovocitaria en invertebrados marinos

The present work is an essay of the possible uses of stereological or morphometric methods as a technique for estimating the number of ovocytes of marine invertebrates. For this purpose we employed one ovarie of almeja amarilla (*Mesodesma mactroides*) and ovaries of langostino (*Hymenopenoeus mulleri*) in different stages of maturation. These methods have also been used in the calculus of residual ovocytes of spent ovaries.

The volume of the ovarie were obtained by a self made voluminometer which sensibility is of about 0.02 cm^3. As optical device the Zeiss/Oberkochen Integrating Turret Eyepiece was employed. The numerical density per unit of volume of tissue have been assesed directly from histological slides stained whith H. E. The positions of the eyepiece on the slides were randomly selected.

The number of ovocytes were obtained by means of Weibel and Gómez formulae where the coeficient β relates to the shape. Since the point counting method is a mathematical method, all results were statistically analysed and sources of error are defined.

Anales Comis. Invest. Científicas, Pcia. B. Aires
Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Nov.-Dic., 1972, págs. 279-299

MEURISSE, E., RAPOPORT, O. y WESTERKAMP, J. F.

Estudio de la relajación dieléctrica de 2- y 3-aminopiridinas en la región de microondas (3 cm y 8 mm)

The dielectric constants of solutions in benzene of 2- and 3-aminopyridines have been measured at different concentrations (W) and as functions of temperature (T), in the microwave region (X-band, 3 cm, and Q-band, 8 mm). It has been found that ε' and ε'' vary with W and T as it was expected. The relaxation times calculated from ε' and ε'' turned out to be of the same order of magnitude for both frequency ranges, in agreement with the theoretical expectation, while the dipole moments show apparently an anomaly (frequency dependence), a strange behaviour which is being studied.

Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Set.-Oct., 1972, pgs. 105-124

LLAMBIAS, HORACIO y FUENTES, JUAN C.

Aplicación de la cromatografía sobre papel a la determinación de cobre, con resultados sobre muestras de la zona Alcaparrosa. Provincia de San Juan, República Argentina

In this paper the authors have employed a paper chromatography method of ascending development, to identify and measure copper, cobalt and nickel in rocks. Using as detector reagent an ethylic solution of rubeanic acid.

After analized the final results of the present paper, they arrenge that it has been excellent to copper ion.

Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Set.-Oct., 1972, pgs. 125-133

PUPPO, ALBERTO HUGO

Los teoremas de energía en la mecánica del sólido

The energy theorems of the Solid Mechanics are developed from an « equivalence principle », which is independent of the material properties. The mixed variational theorems, problems with initial stresses and strains and Solid Dynamics problems, are considered. The application of the Ritz method to problems of Solid Mechanics and its relation to the energy theorems is described.

Anales Soc. Cient. Argentina, CXCIV, Nov.-Dic., 1972, pgs. 199-232

BRITISH MUSEUM
17 MAY 1973
NATURAL HISTORY

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

DIRECTOR: Dr. ANDRES O. M. STOPPANI

NOVIEMBRE-DICIEMBRE 1972 — ENTREGAS V-VI — TOMO CXCIV

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1972

MIEMBROS PROTECTORES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

AGUA Y ENERGIA ELECTRICA

SERVICIOS ELECTRICOS DEL GRAN BUENOS AIRES

SHELL COMPAÑIA ARGENTINA DE PETROLEO S. A.

COMISION NACIONAL DE ESTUDIOS GEO-HELIOFISICOS

LOS TEOREMAS DE ENERGIA EN LA MECANICA DEL SOLIDO

Por ALBERTO HUGO PUPPO *

RESUMEN

Se deducen los teoremas de energía de la Mecánica del Sólido a partir de un «principio de equivalencia», independiente de las propiedades del material. Se tratan especialmente los teoremas variacionales mixtos, problemas con tensiones y deformaciones iniciales y problemas de Dinámica del Sólido. Se describe la aplicación del método de Ritz a problemas de Mecánica del Sólido y su relación con los teoremas de energía.

ABSTRACT

The energy theorems of the Solid Mechanics are developed from an « equivalence principle », which is independent of the material properties. The mixed variational theorems, problems with initial stresses and strains and Solid Dynamics problems, are considered. The application of the Ritz method to problems of Solid Mechanics and its relation to the energy theorems is described.

1. INTRODUCCION

El propósito de este trabajo es presentar, en forma coherente, los teoremas generales de energía comunmente usados en la Mecánica del Sólido. Si bien son muchos los libros y artículos que tratan el tema, no hemos encontrado uno que nos satisfaga en cuanto a claridad conceptual. Con este trabajo pretendemos llenar tal vacío. El lector familiarizado con la literatura especializada podrá juzgarnos. Confiamos en que tal juicio nos sea favorable, justificando así nuestra decisión de desarrollar este trabajo.

* Departamento de Estabilidad, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.

Si bien no se dan nuevos resultados, entendemos que la forma de presentación de los teoremas de energía dada aquí, es original. Todos los teoremas son demostrados a partir de un único principio, *el principio de equivalencia*, análogo, conceptualmente, al principio de composición de fuerzas de la Estática. De allí, el empleo de la palabra "teorema" para una serie de resultados deducidos de dicho principio. La adopción del principio de equivalencia como el principio fundamental nos parece justificada en base a los puntos siguientes:

a) El principio es la expresión de una verdad fácilmente imaginable. Por lo tanto, puede aceptarse sin necesidad de forzar nuestra intuición natural.

b) Posee una generalidad tal que todos los otros principios de energía de la Mecánica del Sólido, propuestos por numerosos autores, son demostrables como teoremas a partir del mismo.

Es notable el libre uso de la palabra "principio" hecho por varios autores. Un verdadero "record" en este sentido, es establecido por Washizu en su libro (Ref. 4), donde expone más de veinte "principios". En realidad, muchos de ellos se deducen inmediatamente de otros, invalidando así el uso de la palabra "principio" para designarlos.

El principio de equivalencia es válido para todo tipo de materiales. En base a él, pueden demostrarse como teoremas los principios de la Plasticidad enunciados por Kachanov (Ref. 12), Haar-von Karman (Ref. 4), Sadowsky (Ref. 13), Markov (Ref. 14) y Hill (Ref. 15), entre otros. Algo análogo ocurre con los principios de Wang y Prager (Ref. 16), aplicables a materiales viscosos. No damos aquí la demostración detallada por ser ésta inmediata, a partir de las expresiones presentadas a lo largo del trabajo.

Entendemos que la profusión de "principios" lleva a la confusión de los conceptos básicos. Por ejemplo, la aceptación como tal del llamado "principio de Helliger-Reissner", ha conducido a varios autores de trabajos en elementos finitos a errores en la formulación o al uso de intrincados artificios para obtener resultados correctos. En cambio, presentando la expresión final de dicho "principio" como una simple consecuencia de otros teoremas más generales, resulta posible hacer uso de él en una forma racional y extenderlo, por ejemplo, a cuerpos con tensiones y deformaciones inicia-

les. Corresponde señalar que el profesor Reissner, en sus trabajos iniciales en el tema (Ref. 17 y 18), refiere estos resultados como "teoremas", aunque no da la demostración de los mismos.

El lector interesado en el desarrollo histórico de los teoremas de energía en la Mecánica de Sólido, puede consultar la Revisión incluida en la Ref. 7. En la lista de Referencias, dada al final de este trabajo, se incluyen los libros y artículos más importantes relacionados con el tema, que hemos consultado.

2. DEFINICIONES

En este artículo se introduce la terminología y se dan definiciones a ser usadas en el resto de este trabajo.

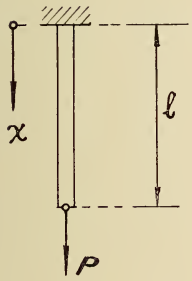


Fig. 1

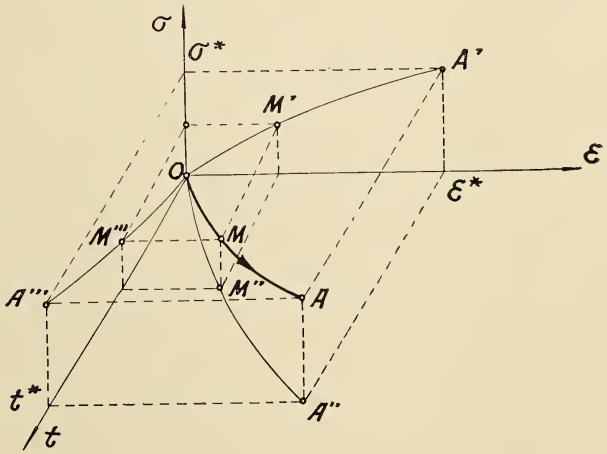


Fig. 2

A fin de presentar con sencillez algunos conceptos, nos restringimos, en un principio, a la consideración de una barra de sección transversal A y longitud l, sometida a la acción de la fuerza axil P en el extremo $x = l$ (fig. 1). Los estados de tensión y deformación se caracterizan con una sola componente, σ y ε, respectivamente. Es-

tas componentes están relacionadas a la carga P y al desplazamiento axil u_l del extremo $x = l$, mediante las expresiones:

$$\sigma = \frac{P}{A} \qquad \varepsilon = \frac{u_l}{l} \tag{1.2}$$

Supongamos que la fuerza P se incrementa a partir de un valor inicial nulo. Midiendo la fuerza P y el desplazamiento u_l en varios instantes durante el proceso de carga y usando las ecuaciones (1.2), puede construirse el *diagrama de carga* mostrado en la figura 2.

La curva OMA, que define σ y ε en función del tiempo t, se denomina *curva de carga*. La proyección de la curva de carga sobre el plano $\sigma - \varepsilon$ es el usual *diagrama* $\sigma - \varepsilon$.

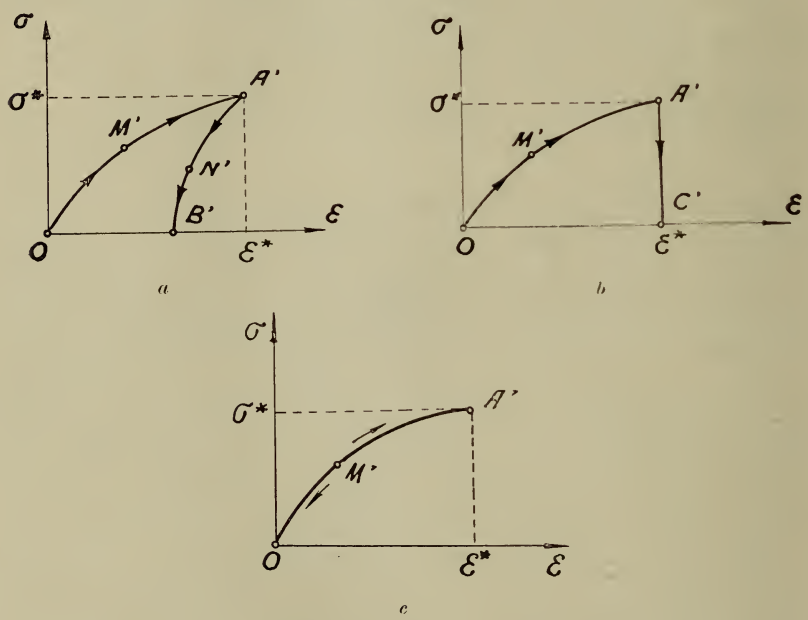


Fig. 3

Se dice que el material posee *efecto viscoso* cuando el diagrama $\sigma - \varepsilon$ depende de la forma en que la carga es aplicada a través del tiempo. Es decir, que el diagrama $\sigma - \varepsilon$, representado por la curva OM'A' en la figura 2, depende de la forma de la curva OM'''A'''.

En un material *sin efecto viscoso*, la representación tridimensional de la figura 2, puede reducirse al diagrama $\sigma - \varepsilon$, ya que éste es independiente del tiempo. En la figura 3 se muestra este diagrama.

Supongamos ahora que la carga se reduce después de haberse al-

canzado el punto A′ y que durante el proceso de descarga el material describe exactamente la curva A′M′O (fig. 3 *c*), es decir, recorre en sentido inverso el diagrama $\sigma - \varepsilon$ obtenido durante la aplicación de la carga. En este caso, se dice que el material es *elástico*. Si, por el contrario, el material describe la curva A′N′B′ (fig. 3 *a*) durante el proceso de descarga, se dice que el material posse *efecto plástico*, manifestado en la no coincidencia de las curvas correspondientes a los procesos de carga y descarga. Si, en particular, durante la descarga se describe la recta A′C′ (fig. 3 *b*), paralela al eje σ, se dice que el material es *plástico*.

Como corolario de las definiciones anteriores, puede decirse que un material es elástico cuando *ambos efectos*, viscoso y plástico, son nulos. Si el material posee efecto viscoso, pero no efecto plás-

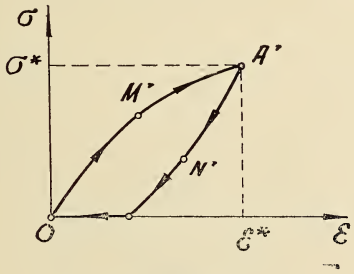


Fig. 4

tico, el diagrama $\sigma - \varepsilon$ correspondiente a una determinada variación de la carga a través del tiempo, tiene la forma indicada en figura 4. Se entiende que el intervalo de tiempo considerado se extiende hasta que el material se haya estabilizado, es decir, que su deformación haya cesado. Como se ve, el efecto viscoso se diferencia del efecto plástico en que éste origina una *deformación permanente*, mientras que aquél no impide que el material recupere su forma primitiva una vez que se haya completado la descarga.

Los conceptos de efecto viscoso y efecto plástico, descriptos para un estado de carga axil, pueden extenderse al caso general de estados tridimensionales. En lugar de considerar una componente de tensión σ y una componente de deformación ε, deben considerarse las seis componentes de tensión σ_{ij} $(i, j = 1, 2, 3)$ y las seis componentes de deformación ε_{ij} $(i, j = 1, 2, 3)$.

Se define como *trabajo de las fuerzas exteriores* realizado du-

rante el proceso de carga del cuerpo de volumen V y superficie exterior S, a la magnitud W dada por

$$W = \int_V \int_0^{u^*_i} R_i \, du_i \, dV + \int_S \int_0^{u^*_i} T_i \, du_i \, dS \qquad (2.2)$$

donde R_i indica las fuerzas de volumen, T_i las fuerzas de superficie y u_i los desplazamientos, cuyo valor final es u_i^*. Se utiliza la convención usual de la suma de índices repetidos, de modo que, por ejemplo, $\int_0^{u_i^*} R_i \, du_i$ representa la suma $\int_0^{u_1^*} R_1 \, du_1 + \int_0^{u_2^*} R_2 \, du_2 + \int_0^{u_3^*} R_3 \, du_3$. A no ser que se indique lo contrario, los índices i, j toman los valores 1, 2 y 3. En el caso particular de la figura 1, el trabajo de las fuerzas exteriores se reduce a

$$W = \int_0^{u^*_l} P \, du_l \, , \qquad (3.2)$$

ya que en el extremo $x = 0$ el desplazamiento es nulo.

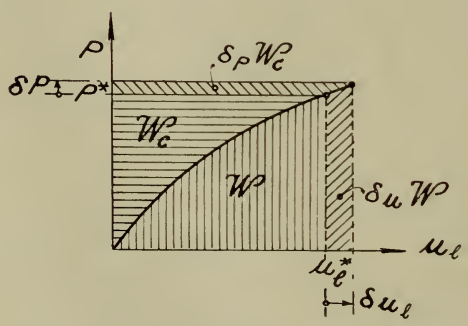


Fig. 5

En la figura 5 se representa la curva $P - u_l$ obtenida durante el proceso de carga. Se observa que, de acuerdo con la definición (3.2), W está representado por el área rayada verticalmente.

Análogamente, se define como *trabajo complementario de las fuerzas exteriores* a la magnitud W_c dada por

$$W_c = \int_V \int_0^{R^*_i} u_i \, dR_i \, dV + \int_S \int_0^{T^*_i} u_i \, dT_i \, dS \, , \qquad (4.2)$$

donde R_i^* y T_i^* indican los valores finales de las fuerzas de volumen y superficie, respectivamente.

En particular, el trabajo complementario de las fuerzas exteriores en la barra de la figura 1 está dado por

$$W_c = \int_0^{P^*} u_l \, dP \,, \tag{5.2}$$

siendo P* el valor final de la fuerza P. El área rayada horizontalmente en la figura 5 corresponde a W_c, como se deduce de la ecuación (5.2).

Se define como *energía de deformación* correspondiente al proceso de carga del cuerpo de volumen V, a la magnitud U dada por

$$U = \int_V \int_0^{\varepsilon^*_{ij}} \sigma_{ij} \, d\varepsilon_{ij} \, dV \,, \tag{6.2}$$

siendo ε_{ij}^* los valores finales de las componentes de deformación ε_{ij}.

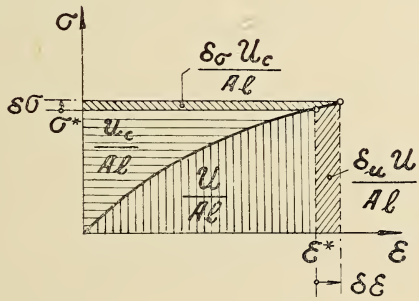


Fig. 6

En particular, la expresión de la energía de deformación de la barra de la figura 1, se reduce a

$$U = Al \int_0^{\varepsilon^*} \sigma \, d\varepsilon \,, \tag{7.2}$$

ya que la tensión es uniforme. La energía de deformación corresponde al área rayada verticalmente en el diagrama σ - ε de la figura 6 multiplicada por Al.

Análogamente, se define como *energía complementaria de deformación* a la magnitud dada por

$$U_c = \int_V \int_0^{\sigma^*_{ij}} \varepsilon_{ij} \, d\sigma_{ij} \, dV \,, \tag{8.2}$$

siendo σ_{ij}^* los valores finales de las componentes de tensión σ_{ij}.

En particular, la expresión de la energía complementaria de deformación de la barra de la figura 1 se reduce a

$$U_c = \mathrm{A}l \int_0^{\sigma^*} \varepsilon \, d\sigma, \tag{9.2}$$

puesto que ε es uniforme. Esta energía de U_c corresponde al área rayada horizontalmente en la figura 6, multiplicada por Al.

Debe notarse que las definiciones (2.2), (4.2), (6.2) y (8.2) son aplicables a todo cuerpo, con prescindencia de los efectos viscoso y plástico que pueda presentar el material constitutivo.

Se supone en lo que sigue que las fuerzas, desplazamientos, tensiones y deformaciones utilizadas al calcular los trabajos y energías, corresponden a un determinado *camino de carga*, es decir, a una forma determinada en la que alcanzan las fuerzas y desplazamientos sus valores finales. En base a esta suposición, las ecuaciones (2.2), (4.2), (6.2) y (8.2) conducen a valores de los trabajos y energías *unívocamente determinados en base a los valores finales* de las fuerzas, desplazamientos, tensiones y deformaciones.

El camino de carga se define especificando los valores que toman las distintas fuerzas aplicadas al cuerpo en cada instante, desde el comienzo del proceso de carga hasta el instante en el cual todas las fuerzas y desplazamientos hayan alcanzado sus valores finales.

No es posible hablar de valores absolutos de la energía de deformación o de la energía complementaria de deformación. Se trata, más bien, de *cambios* o *incrementos* a partir de una valor asignado arbitrariamente. En las definiciones (6.2) y (8.2) se hacen corresponder, por comodidad, valores nulos de U y U_c a los estados nulos de deformaciones ($\varepsilon_{ij} = 0$) y tensiones ($\sigma_{ij} = 0$). De lo contrario, habría que sumar constantes a las expresiones (6.2) y (8.2).

3. EL PRINCIPIO DE EQUIVALENCIA

Con el carácter de *principio*, se postula que en un proceso de carga arbitrario, el trabajo W desarrollado por las fuerzas exteriores, definido en la ecuación (2.2), es igual a la energía de deformación U, definida en la ecuación (6.2). O sea, que este *principio de equivalencia* se expresa como

$$W = U \tag{1.3}$$

En base a este principio y a consideraciones de equilibrio, se deduce de inmediato que el trabajo complementario W_c es igual a la energía complementaria U_c, es decir que

$$W_c = U_c \tag{2.3}$$

Si se tienen presente las definiciones de tensión y deformación, se observa que la energía de deformación U, definida en (6.2), es la suma de los trabajos elementales realizados por las fuerzas elementales $\sigma_{ij} dS_i$ en la deformación correspondiente a las deformaciones ε_{ij}, en los elementos infinitesimales de material que componen el cuerpo. Por lo tanto, el principio de equivalencia establece que el trabajo de las fuerzas exteriores es la suma de dichos trabajos elementales. Dado que la definición de tensión se basa en consideraciones puramente estáticas y que, a su vez, las deformaciones tienen un carácter meramente cinemático, resulta comprensible que la validez del principio de equivalencia no esté relacionada en forma alguna a las propiedades del material.

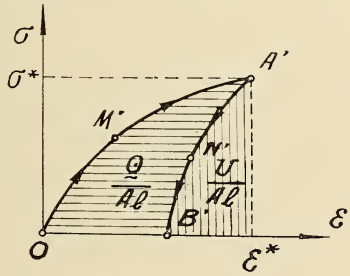


Fig. 7

Es interesante observar que el principio de equivalencia puede considerarse como una expresión, integrada sobre el volumen del cuerpo, de la tercera ecuación universal de la Dinámica, siempre que se incluya en el trabajo de las fuerzas exteriores, el correspondiente a las fuerzas de D'Alembert, tal como se hace en el artículo 15 de este trabajo.

A fin de facilitar la explicación de las relaciones entre el principio de equivalencia y el principio de la conservación de la energía retornemos, momentáneamente, a la consideración de la barra cargada axilmente de la figura 1. Supongamos que durante el proceso de carga se describe la parte OM'A' del diagrama mostrado en la figura 7. El área bajo esta curva es, como ya hemos visto, la energía de deformación U dividida por el volumen de la barra. A

partir de A′ se inicia la descarga, que suponemos sigue la curva A′N′B′. O sea, que una vez retirada totalmente la carga, la barra no ha retornado a su longitud inicial sino que tiene una deformación residual medida por el segmento OB′. Por lo tanto, resulta natural suponer que cuando se llegó a la punto A′, se había almacenado en la barra una energía restitutiva o *energía potencial elástica* $\mathcal{U}$ medida por el área bajo la curva A′N′B′ multiplicada por Al. Es decir, que la energía potencial elástica es la parte de la energía de deformación *recuperable* en forma de energía mecánica. De acuerdo con el primer principio de la *Termodinámica* o *principio de la conservación de la energía*, la energía potencial elástica está dada, en una transformación isoterma, por

$$\mathcal{U} = W - Q, \tag{3.3}$$

siendo W el trabajo realizado por las fuerzas exteriores y Q la cantidad de calor transferida por la barra al medio ambiente. De las ecuaciones (1.3) y (3.3) se deduce que.

$$Q = U - \mathcal{U} \tag{4.3}$$

O sea, que la cantidad de calor disipada está dada por el área rayada horizontalmente en la figura 7, multiplicada por Al.

Recordando las definiciones dadas en el artículo anterior y observando las figuras 3 *b*, 3 *c* y 4, se arriba a las siguientes conclusiones:

a) Si el material es elástico, la cantidad de calor disipada en el proceso de carga y descarga es nula y las energías de deformación y potencial elástica son iguales. Puesto que no hay disipación de energía durante el proceso de carga y descarga, se dice que la barra formada por un material elástico es un *sistema conservativo.*

b) Si el material es plástico, la cantidad de calor disipada es igual a la energía de deformación. En consecuencia, la energía potencial elástica es nula. En este caso, se dice que el sistema es *totalmente disipativo.*

c) Si el material posee efecto viscoso, pero no efecto plástico, la cantidad de calor disipada en el proceso de carga y descarga está dada por el área comprendida entre las curvas OM′A′ y A′N′O de la figura 4, multiplicada por Al. Puesto que se trata de un efecto viscoso, dicha área dependerá de la ley de variación de la carga a través del tiempo.

Si en lugar de la barra con carga axil se considera un cuerpo de forma arbitraria con estados tridimensionales de tensiones y deformaciones, se llega mediante un razonamiento similar al expuesto, a conclusiones similares, teniendo presente que estas conclusiones dependen, en general, del camino de carga.

4. EL TEOREMA DE LOS DESPLAZAMIENTOS VIRTUALES

Las componentes de la deformación se expresan en función de las componentes de desplazamiento como

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right) \tag{1.4}$$

Supongamos que las componentes de desplazamiento sean variadas en δu_i. De acuerdo a la ecuación (1.4), la variación de ε_{ij} debida a δu_i, es

$$\delta_u \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \delta u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_j}\right) \tag{2.4}$$

La variación del trabajo de las fuerzas exteriores, definido en (2.2), debida a variaciones δu_i aplicadas a las componentes de desplazamiento u_i^*, es

$$\begin{aligned} \delta_u W &= \int_V \int_0^{u^*_i + \delta u_i} R_i \, du_i \, dV + \int_S \int_0^{u^*_i + \delta u_i} T_i \, du_i \, dS - \\ &- \int_V \int_0^{u^*_i} R_i \, du_i \, dV - \int_S \int_0^{u^*_i} T_i \, du_i \, dS = \\ &= \int_V R_i^* \, \delta u_i \, dV + \int_S T_i^* \, \delta u_i \, dS , \end{aligned} \tag{3.4}$$

siendo R_i^* y T_i^* los valores de las fuerzas de volumen y superficie correspondientes a los desplazamientos u_i^*.

La variación de la energía de deformación, definida en (6.2), debida a variaciones δu_i aplicadas a las componentes de desplazamiento u_i^*, es

$$\delta_u U = \int_V \int_0^{\varepsilon^*_{ij} + \delta\varepsilon_{ij}} \sigma_{ij} \, d\varepsilon_{ij} \, dV - \int_V \int_0^{\varepsilon^*_{ij}} \sigma_{ij} \, d\varepsilon_{ij} \, dV = \int_V \sigma^*_{ij} \, \delta\varepsilon_{ij} \, dV \tag{4.4}$$

siendo σ_{ij}^* las tensiones correspondientes a las deformaciones ε_{ij}^*. Las variaciones $\delta_u \varepsilon_{ij}$ están relacionadas con δu_i mediante la ecua-

ción (2.4). En el caso particular de la barra de la figura 1, las ecuaciones (3.4) y (4.4) se reducen a

$$\delta_u W = P^* \delta u_l, \qquad \delta_u U = A l \sigma^* \delta \varepsilon,$$

Estas variaciones de W y U están indicadas en las figuras 5 y 6, respectivamente.

En base al principio de equivalencia (1.3), las variaciones de W y U dadas en (3.4) y (4.4), deben ser iguales, o sea,

$$\delta_u W = \delta_u U \tag{5.4}$$

Si las variaciones δu_i se eligen de forma tal que sean nulas en aquellas direcciones en los puntos sobre la superficie del cuerpo en las que los desplazamientos u_i se dan como condiciones de contorno, dichas variaciones se denominan *desplazamientos virtuales.* En este caso, la igualdad (5.4) constituye la expresión del *teorema de los desplazamientos virtuales.*

Este teorema es introducido como "principio" por la mayoría de los tratadistas de la Teoría de la Elasticidad (Timoshenko, Ref. 12, Novozhilov, Ref. 13, por ejemplo). En el caso de cuerpos formados por un material elástico, la energía de deformación U coincide con la energía potencial elástica $\mathfrak{U}$, como se ha visto en la artículo anterior. En el presente trabajo hemos arribado a la expresión (5.4) partiendo del principio de equivalencia que, como ya hemos dicho, es *independiente* de las propiedades del material. Por lo tanto, la expresión (5.4) es válida aun cuando estén presentes los efectos viscoso y plástico.

Veamos cuales son las implicancias de la igualdad (5.4). Sustituyendo en ella las ecuaciones (2.4), (3.4) y (4.4), se halla

$$\int_V R_i^* \delta u_i \, dV + \int_S T_i^* \delta u_i \, dS = \frac{1}{2} \int_V \sigma^*_{ij} \left(\frac{\partial \delta u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_j} \right) dV .$$

Aplicando el teorema de Green a la integral de volumen, esta ecuación se puede escribir como

$$\int_V \left(\frac{\partial \sigma_{i1}^*}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{i2}^*}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{i3}^*}{\partial x_3} + R_i^* \right) \delta u_i \, dV + \int_S (T_i^* - \sigma_{ij}^* n_j) \delta u_i \, dS = 0, \tag{6.4}$$

siendo n_j las componentes de la normal a la superficie exterior del cuerpo.

Puesto que las variaciones δu_i están restringidas por la sola condición de ser nulas en aquellas direcciones de los puntos sobre el contorno en las que u_i se da como condición de contorno, siendo,

en lo demás, dichas variaciones arbitrarias, la ecuación anterior se satisface si, y solamente si, se anulan los paréntesis de los integrandos. El paréntesis de la integral de volumen constituye las ecuaciones de equilibrio, mientras que el de la integral de superficie corresponde a las condiciones de contorno en aquellas direcciones de los puntos de la superficie exterior en las que las fuerzas están dadas. Por lo tanto, el cumplimiento de la ecuación (5.4) implica el equilibrio de las tensiones en puntos interiores del cuerpo y la equivalencia de éstas y las fuerzas aplicadas en puntos de contorno. La importancia práctica del teorema de los desplazamientos virtuales reside en el hecho de que su expresión puede usarse como sustituto de las ecuaciones de equilibrio y de las condiciones de contorno dadas por las fuerzas de superficie. Nótese que la compatibilidad de las deformaciones no está garantizada por el teorema de los desplazamientos virtuales. Esta puede asegurarse mediante el uso explícito de los desplazamientos, a través de las relaciones (1.4), en la expresión de U. Además, dichos desplazamientos deben satisfacer las condiciones de contorno dadas en forma de desplazamiento. Estas condiciones no son violadas al aplicarse el teorema puesto que δu_i se elige de forma tal que sea nula en las direcciones en que se dan los desplazamientos. La relación (1.4) es válida solamente en el caso de derivadas de los desplazamientos pequeñas. Si éste no fuera el caso, es decir, si se tratara de un problema de *grandes deformaciones,* en lugar de (1.4) habría que usar la relación no lineal

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_1}{\partial x_i}\frac{\partial u_1}{\partial x_j} + \frac{\partial u_2}{\partial x_i}\frac{\partial u_2}{\partial x_j} + \frac{\partial u_3}{\partial x_i}\frac{\partial u_3}{\partial x_j}\right) \qquad (7.4)$$

Cuando se emplea esta expresión de las deformaciones, se dice que el problema es *geométricamente no lineal* o que se tienen en cuenta *efectos cinemáticos no lineales.* Si se usara la expresión (7.4) en lugar de la (1.4) en el desarrollo anterior, en los paréntesis de la ecuación (6.4) se tendrían las ecuaciones de equilibrio y las condiciones de borde en términos de las tensiones y fuerzas referidas a la posición deformada del cuerpo y no a su posición inicial, como ocurre en la teoría lineal de las pequeñas deformaciones. Es de hacer notar que al usar la ecuación (4.4) con ε_{ij} dados por la (7.4) se supone, implícitamente, que las elongaciones y distorsiones son pequeñas ($<< 1$), ya que solamente en este caso, éstas coinciden con las componentes del tensor de deformación pura.

5. EL TEOREMA DE LA MINIMA ENERGIA DE DEFORMACION

La expresión del teorema de los desplazamientos virtuales (5.4) puede escribirse en la forma

$$\delta_u (U - W) = 0 \tag{1.5}$$

Es decir, que la diferencia $U - W$ permanece estacionaria cuando los desplazamientos son variados en δu_i. Si, en particular, las variaciones δu_i, se eligen de manera tal que sean *nulas* en *todos* los puntos de la superficie exterior del cuerpo y si, además, las fuerzas de volumen son nulas, la variación de W es nula. Luego, la ecuación (1.5) se reduce a

$$\delta_u U = 0 \tag{2.5}$$

Puesto que U es una cantidad que, por definición, es esencialmente positiva, la expresión (2.5) indica que U no solamente es estacionaria, sino que constituye un mínimo. Este resultado es el *teorema de la mínima energía de deformación*, comúnmente presentado como válido únicamente para materiales elásticos. Aquí lo hemos deducido a partir del teorema de los desplazamientos virtuales que, como ya hemos dicho, es aplicable con independencia de las propiedades del material. En consecuencia, lo mismo puede decirse de la expresión (2.5). Nótese que el cumplimiento de la ecuación (2.5) no asegura, de por sí, la satisfacción de ningún tipo de condición de contorno.

6. EL TEOREMA DE LAS TENSIONES VIRTUALES

Calculemos la variación del trabajo complementario de las fuerzas exteriores, definido en (4.2), debida a variaciones δR_i, δT_i aplicadas a las fuerzas exteriores R_i^*, T_i^*:

$$\begin{aligned} \delta_P W_c &= \int_V \int_0^{R^*_i + \delta R_i} u_i \, dR_i \, dV + \int_S \int_0^{T^*_i + \delta T_i} u_i \, dT_i \, dS - \\ &- \int_V \int_0^{R^*_i} u_i \, dR_i \, dV + \int_S \int_0^{T^*_i} u_i \, dT_i \, dS = \\ &= \int_V u_i^* \, \delta R_i \, dV + \int_S u_i^* \, \delta T_i \, dS. \end{aligned} \tag{1.6}$$

siendo u_i^* los valores de los desplazamientos correspondientes a las fuerzas exteriores R_i^*, T_i^*.

La variación de la energía complementaria de deformación, definida en (8.2), debida a variaciones $\delta\sigma_{ij}$ aplicadas a las tensiones σ_{ij}^*, es

$$\delta_\sigma U_c = \int_V \int_0^{\sigma^*_{ij} + \delta\sigma_{ij}} \varepsilon_{ij}\, d\sigma_{ij}\, dV - \int_V \int_0^{\sigma^*_{ij}} \varepsilon_{ij}\, d\sigma_{ij}\, dV = \int_V \varepsilon^*_{ij}\, \delta\sigma_{ij}\, dV, \tag{2.6}$$

siendo ε_{ij}^* las deformaciones correspondientes a las tensiones σ_{ij}^*. En particular para la barra de la figura 1, las variaciones dadas por (1.6) y (2.6) son

$$\delta_P W_c = u_l^*\, \delta P, \qquad \delta_\sigma U_c = A l\, \varepsilon^*\, \delta\sigma$$

En las figuras 5 y 6 se indican estas variaciones.

En base al corolario del principio de equivalencia expresado en (2.3), las variaciones de W_c y U_c cauculadas en (1.6) y (2.6), deben ser iguales. Luego,

$$\delta_P W_c = \delta_\sigma U_c \tag{3.6}$$

Las variaciones $\delta\sigma_{ij}$ y δR_i son elegidas de modo tal que satisfagan las condiciones de equilibrio, es decir, que

$$\frac{\partial\, \delta\sigma_{i1}}{\partial x_1} + \frac{\partial\, \delta\sigma_{i2}}{\partial x_2} + \frac{\partial\, \delta\sigma_{i3}}{\partial x_3} + \delta R_i = 0 \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{4.6}$$

Además, se impone la restricción de que $\delta\sigma_{ij}$ y δT_i sean nulas en aquellas direcciones de los puntos de la superficie exterior del cuerpo en las que las fuerzas son impuestas como condición de contorno. Luego, en esas direcciones,

$$\delta\sigma_{ij}\, n_j = \delta T_i = 0 \tag{5.6}$$

Cuando las variaciones $\delta\sigma_{ij}$ se eligen con estas restricciones, se dice que constituyen *tensiones virtuales*, y la igualdad (3.6) es la expresión del *teorema de las tensiones virtuales*.

Introduciendo las ecuaciones (1.6) y (2.6) en la (3.6) y sumando al segundo miembro la integral sobre el volumen de la cantidad nula dada en (4.6) multiplicada por u_i^*, se tiene

$$\int_V u_i^*\, \delta R_i\, dV + \int_S u_i^*\, \delta T_i\, dS =$$
$$= \int_V \varepsilon_{ij}^*\, \delta\sigma_{ij}\, dV + \int_V \left(\frac{\partial\, \delta\sigma_{i1}}{\partial x_1} + \frac{\partial\, \delta\sigma_{i2}}{\partial x_2} + \frac{\partial\, \delta\sigma_{i3}}{\partial x_3} + \delta R_i \right) u_i^*\, dV$$

Aplicando el teorema de Green a la segunda integral del segundo miembro y simplificando los términos $u_i^* \, \delta R_i$, se obtiene

$$\int_V \left[\varepsilon_{ij}^* - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j^*}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i^*}{\partial x_j} \right) \right] \delta \sigma_{ij} \, dV - \int_S u_i^* \, \delta T_i \, dS + \int_S u_i^* \, \delta \sigma_{ij} \, n_j \, dS = 0. \tag{6.6}$$

Puesto que las variaciones $\delta \sigma_{ij}$ son arbitrarias, a excepción de las restricciones (4.6) y (5.6), la expresión anterior se satisface si, y solamente si, el corchete de la integral de volumen es nulo, al igual que la suma algebraica de los integrandos de las integrales de superficie. La anulación del corchete de la integral de volumen requiere el cumplimiento de las relaciones entre las deformaciones y los desplazamientos. Por lo tanto, las deformaciones satisfacen las condiciones de compatibilidad, ya que son obtenidas a partir de los desplazamientos a través de las relaciones correctas. Puesto que δT_i y $\delta \sigma_{ij}$ satisfacen la ecuación (5.6), las integrales de superficie de (6.6) abarcan solamente las direcciones en los puntos sobre la superficie exterior en las que las condiciones de contorno se dan en forma de desplazamientos. Teniendo presente la igualdad

$$\delta T_i = \delta \sigma_{ij} \, n_j \, ,$$

se observa que la anulación de la suma algebraica de los integrandos de las integrales de superficie de (6.6) implica el cumplimiento de las condiciones de contorno dadas en forma de desplazamientos, ya que u_i^* debe ser el mismo en ambas integrales. En consecuencia, la expresión (3.6) del teorema de las tensiones virtuales, puede usarse como sustituto de las ecuaciones de compatibilidad y de las condiciones de contorno en forma de desplazamientos. Nótese que el equilibrio de las tensiones y las condiciones de contorno en forma de fuerzas deben satisfacerse por otros medios, ya que la ecuación (3.6) no implica su cumplimiento. Esto se logra expresando las tensiones en base a *funciones de tensión* que se adecúen a las condiciones de contorno.

7. EL TEOREMA DE LA MINIMA ENERGIA COMPLEMENTARIA DE DEFORMACION

La expresión del teorema de las tensiones virtuales se puede escribir como

$$\delta_{\sigma, P} \, (U_c - W_c) = 0 \, , \tag{1.7}$$

o sea, que la diferencia $U_c - W_c$ es estacionaria frente a variaciones de las tensiones y las fuerzas exteriores. Si las fuerzas de volumen R_i^* son nulas y si a las variaciones $\delta\sigma_{ij}$ se les impone la restricción adicional de ser *nulas sobre todo contorno,* la variación del trabajo complementario es nula y la ecuación (1.7) se reduce a

$$\delta_\sigma U_c = 0 \tag{2.7}$$

Teniendo presente que, por definición, U_c es una cantidad esencialmente positiva, la expresión (1.8) indica que U_c no solamente es estacionaria frente a variaciones $\delta\sigma_{ij}$, sino que constituye un mínimo. Esta conclusión es el *teorema de la mínima energía complementaria de deformación* que, presentado en esta forma, es válido con prescindencia de las propiedades del material del cuerpo en consideración.

Nótese que el cumplimiento de la ecuación (2.7) no asegura, de por sí, la satisfacción de ningún tipo de condición de contorno.

8. EL METODO DE RITZ

El método de Ritz se usa en la Mecánica del Sólido en dos formas básicas: *a*) usando una aproximación para los desplazamientos y *b*) usando una aproximación para funciones de tensión.

En la forma *a*), se aproximan los desplazamientos mediante las series finitas

$$u_i = u_i^{(0)} + \sum_{k=1}^{n} a_i^{(k)} u_i^{(k)} \tag{1.8}$$

Las funciones $u_i^{(o)}$ *satisfacen* las condiciones de contorno en terminos de desplazamientos, aunque *no necesariamente* las condiciones de contorno en términos de fuerzas de superficie. Las funciones $u_i^{(k)}$ deben *anularse* en aquellas direcciones de los puntos sobre la superficie exterior en las que se imponen los desplazamientos como condición de contorno. Las constantes $a_i^{(k)}$ se determinarán en base al teorema de los desplazamientos virtuales.

Reemplazando la ecuación (1.8) en la relación (1.4), o en (7.4) si se tienen en cuenta efectos cinemáticos no lineales, se expresan las deformaciones en términos de las constantes $a_i^{(k)}$ y de las funciones conocidas $u_i^{(o)}$, $u_i^{(k)}$. Introduciendo, a su vez, estas deformaciones en las relaciones tensiones-deformaciones correspondientes al material en cuestión, se tienen, finalmente, expresadas las ten-

siones en términos de las constantes $a_i^{(k)}$, las funciones conocidas $u_i^{(o)}$, $u_i^{(k)}$ y un número determinado de constantes conocidas (o funciones del tiempo, si se consideran efectos viscosos). Es decir, que las únicas variables independientes en estas expresiones de las tensiones son las constantes $a_i^{(k)}$ a determinar. Introduciendo las tensiones y deformaciones así expresadas en la ecuación (6.2) y efectuando las integraciones, se obtiene una expresión de la energía de deformación en términos de $a_i^{(k)}$, es decir,

$$U = U\,(a_i^{(k)}) \tag{2.8}$$

A su vez, introduciendo los desplazamientos (1.8) en la expresión (2.2) y efectuando las integraciones, se halla

$$W = W\,(a_i^{(k)}) \tag{3.8}$$

Para determinar las constantes $a_i^{(k)}$ recurrimos a la expresión (5.4), o sea, al teorema de los desplazamientos virtuales. Una forma de obtener variaciones de U y W debidas a desplazamientos virtuales es, simplemente, variar las constantes $a_i^{(k)}$. En efecto, las variaciones de u_i resultantes de estas variaciones $\delta a_i^{(k)}$ serán nulas en las direcciones de puntos sobre el contorno en las que se fijan los desplazamientos, puesto que las funciones $u_i^{(k)}$ se anulan en dichas direcciones. Efectuando esas variaciones en base a las ecuaciones (2.8) y (3.8) y reemplazándolas en (5.4), se tiene,

$$\frac{\partial\, U\,(a_i^{(k)})}{\partial\, a_i^{(k)}}\, \delta\, a_i^{(k)} = \frac{\partial\, W\,(a_i^{(k)})}{\partial\, a_i^{(k)}}\, \delta\, a_i^{(k)}\,,$$

o, simplificando,

$$\frac{\partial\, U\,(a_i^{(k)})}{\partial\, a_i^{(k)}} = \frac{\partial\, W\,(a_i^{(k)})}{\partial\, a_i^{(k)}} \tag{4.8}$$

La expresión (4.8) representa un sistema de $3n$ ecuaciones, ya que i vale, como siempre, 1, 2, 3 y k toma los valores de 1, 2... n. Resolviendo este sistema, se determinan las $3n$ constantes $a_i^{(k)}$. Una vez que las $a_i^{(k)}$ son conocidas, los desplazamientos se calculan con las funciones (1.8) y, a partir de éstos, pueden determinarse las deformaciones y las tensiones. Si el material es *elástico lineal* y si no se incluyen efectos cinemáticos no lineales, el sistema de ecuaciones en $a_i^{(k)}$ es *lineal.*

Si se desea una mayor aproximación, debe aumentarse el número de términos en (1.8). Es importante destacar que en esta forma de aplicación del método de Ritz las condiciones de compatibilidad

y las condiciones de contorno en forma de desplazamiento son satisfechas *exactamente*, mientras que las ecuaciones de equilibrio y las condiciones de contorno en forma de fuerzas de superficie se satisfacen sólo aproximadamente. Si los desplazamientos (1.8) se eligen de forma tal que satisfagan *exactamente todas las condiciones de contorno*, y si, además $R_i = 0$, puede usarse el teorema de la mínima energía de deformación, en vez de teorema de los desplazamientos virtuales, para determinar las constantes $a_i^{(k)}$.

En la forma *b*) de aplicar el método de Ritz, deben aproximarse *funciones de tensión*, tal como las funciones de Maxwell o Morera en problemas tridimensionales, o la función de Airy en problemas bidimensionales, o la función de Prandtl en la torsión y flexión de barras prismáticas. Si, por ejemplo, se trata de un problema plano, la función de Airy se aproxima mediante la serie finita,

$$\Phi = \Phi^{(0)} + \sum_{k=1}^{n} b^{(k)} \Phi^{(k)} \tag{5.8}$$

Las tensiones derivadas de la función $\Phi^{(0)}$ *deben satisfacer* las condiciones de contorno dadas en forma de fuerzas. Los correspondientes desplazamientos no *necesariamente* deben satisfacer las condiciones de contorno en forma de desplazamientos. Las fuerzas en puntos sobre la superficie exterior, correspondientes a las tensiones derivadas de las funciones $\Phi^{(k)}$, deben ser *nulas* en aquellas direcciones en las que las fuerzas se dan como condición de contorno. Las constantes $b^{(k)}$ serán determinadas en base al teorema de las tensiones virtuales.

Con las tensiones derivadas de la función (5.8) pueden calcularse, a través de las relaciones tensiones - deformaciones del material, las deformaciones. Luego, usando la expresión (8.2), se obtiene la energía complementaria de deformación, que estará expresada en función de las constantes $b^{(k)}$, es decir

$$U_c = U_c\,(b^{(k)}) \tag{6.8}$$

Análogamente, con los desplazamientos correspondientes a la función (5.8) y usando la expresión (4.2), se obtiene

$$W_c = W_c\,(b^{(k)}) \tag{7.8}$$

Para determinar las constantes $b^{(k)}$ mediante el teorema de las tensiones virtuales, deben obtenerse variaciones de U_c y W_c debidas a tensiones virtuales. Esto se logra, simplemente, variando las

constantes $b^{(k)}$. Efectivamente, las tensiones resultantes de las variaciones $\delta b^{(k)}$ satisfacen las ecuaciones de equilibrio en forma automática, puesto que provienen de la función de tensión Φ. Además, estas tensiones dan fuerzas nulas en donde éstas se dan como condición de contorno, ya que se eligieron las funciones $\Phi^{(k)}$ de modo que así sea. Luego, sustituyendo (6.8) y (7.8) en la expresión (3.6) del teorema de las tensiones virtuales, se tiene,

$$\frac{\partial U_c\,(b^{(k)})}{\partial b^{(k)}}\,\delta b^{(k)} = \frac{\partial W_c\,(b^{(k)})}{\partial b^{(k)}}\,\delta b^{(k)},$$

o, simplificando,

$$\frac{\partial U_c\,(b^{(k)})}{\partial b^{(k)}} = \frac{\partial W_c\,(b^{(k)})}{\partial b^{(k)}} \tag{8.8}$$

Esta expresión representa un sistema de n ecuaciones, ya que k vale $1, 2, \ldots n$. Resolviendo este sistema, se determinan las n constantes $b^{(k)}$. Ahora la función de tensión (5.8) está completamente determinada, pudiendo calcularse, a partir de ella, las tensiones y desplazamientos.

En esta forma de aplicar el método de Ritz se satisfacen *exactamente* las ecuaciones de equilibrio y las condiciones de contorno en forma de fuerzas y *aproximadamente* las condiciones de compatibilidad y las condiciones de contorno en forma de desplazamientos. Si la función (5.8) se elige de forma tal que satisfaga *exactamente todas las condiciones de contorno*, y si las fuerzas de volumen son nulas, puede usarse el teorema de la mínima energía complementaria de deformación para determinar las constantes $b^{(k)}$, en vez del teorema de las tensiones virtuales. En particular, este caso se presenta cuando *todas* las condiciones de contorno vienen dadas en forma de fuerzas siendo, además, nulas las fuerzas de volumen.

Puede decirse que las formas *a*) y *b*) de aplicar el método de Ritz son complementarias, en el sentido de que lo que se satisface *exactamente* en una, se logra *aproximadamente* en la otra, y viceversa.

Puesto que, en general, los sistemas de ecuaciones (4.8) u (8.8) no son lineales, su solución no será única. La unicidad puede garantizarse únicamente cuando el cuerpo es *elástico lineal*, ya que en este caso los sistemas de ecuaciones mencionados son lineales.

9. LOS TEOREMAS DE CASTIGLIANO

Consideremos un cuerpo sometido a la acción de las cargas exteriores de volumen R_i^* y de superficie T_i^* y, además, a la carga concentrada P_n, actuante sobre un punto de la superfcie exterior en la dirección $\bar{n}$. La variación del trabajo complementario de las fuerzas exteriores debida *únicamente* a una variación δP_n de la fuerza P_n, es

$$\delta_{P_n} W_c = u_n^* \, \delta P_n , \tag{1.9}$$

siendo u_n^* el desplazamiento en la dirección $\bar{n}$ debido a la acción de R_i^*, T_i^* y P_n.

Por otra parte, la variación de la energía complementaria de deformación debida *únicamente* a δP_n está dada por

$$\delta_{P_n} U_c = \frac{\partial U_c (\varepsilon_{ij}^*, \sigma_{ij}^*)}{\partial P_n} \delta P_n , \tag{2.9}$$

siendo, a su vez,

$$\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ij}^* (R_i^*, T_i^*, P_n), \quad \sigma_{ij}^* = \sigma_{ij}^* (R_i^*, T_i^*, P_n).$$

Es decir, que en la ecuación (2.9) la energía complementaria de deformación está expresada en función de las *fuerzas* actuantes. De acuerdo con el teorema de las tensiones virtuales, las variaciones dadas en (1.9) y (2.9), deben ser iguales. Luego, simplificando δP_n, se obtiene

$$u_n^* = \left. \frac{\partial U_c}{\partial P_n} \right|_{P_n = P_n^*} \tag{3.9}$$

indicando con P_n^* el valor final alcanzado por P_n. En particular, este valor final puede ser nulo.

La ecuación (3.9) es la expresión del *primer teorema de Castigliano*, extendido a materiales no elásticos. Este teorema, que permite el cálculo de desplazamientos, encuentra numerosas aplicaciones en la Teoría de las Estructuras.

Consideremos nuevamente el cuerpo cargado con R_i^*, T_i^* y P_n^*. La variación del trabajo de las fuerzas exteriores debida *únicamente* a una variación δu_n del desplazamiento u_n es

$$\delta_{u_n} W = P_n^* \, \delta u_n \tag{4.9}$$

La correspondiente variación de la energía de deformación está dada por

$$\delta_{u_n} U = \frac{\partial U (\varepsilon_{ij}^*, \sigma_{ij}^*)}{\partial u_n} \delta u_n, \tag{5.9}$$

estando expresadas ε_{ij}^* y σ_{ij}^* en función de los *desplazamientos*, o sea,

$$\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ij}^* (u_i, u_n), \quad \sigma_{ij}^* = \sigma_{ij}^* (u_i, u_n).$$

De acuerdo con el teorema de los desplazamientos virtuales, las variaciones dadas en (4.9) y (5.9), deben ser iguales. Por lo tanto, simplificando δu_n, se obtiene

$$P_n^* = \frac{\partial U}{\partial u_n} \Big|_{u_n = u_n^*} \tag{6.9}$$

siendo u_n^* el valor final de u_n.

La ecuación (6.9) es la expresión del *segundo teorema de Castigliano*, extendido a materiales no elásticos. También este teorema es extensamente utilizado en la Teoría de las Estructuras.

10. CASO DE CUERPOS ELASTICOS LINEALES

Se dice que un material es *elástico lineal* cuando la relación entre las tensiones y deformaciones se expresa como

$$\sigma_{ij} = E_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \tag{1.10}$$

o, alternativamente,

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}. \tag{2.10}$$

Las componentes de los tensores de cuarto orden E_{ijkl} y S_{ijkl}, son *constantes*, es decir, que las deformaciones se expresan como una combinación lineal de las tensiones y viceversa.

Si un cuerpo está constituido por un material elástico lineal y si, además, no presenta efectos cinemáticos no lineales, se dice que es un *cuerpo elástico lineal*. En este caso, las fuerzas exteriores y los desplazamientos están relacionados en la forma

$$u_i = \int_V f'_{ij} R_j \, dV, \qquad u_i = \int_S f''_{ij} T_j \, dS \tag{3.10}$$

o, alternativamente,

$$R_i = \int_V k'_{ij} u_j \, dV, \qquad T_i = \int_S k''_{ij} u_j \, dS \tag{4.10}$$

Las funciones f'_{ij}, f''_{ij} y k'_{ij}, k''_{ij} se designan funciones de flexibilidad y rigidez, respectivamente.

Volvamos a la barra cargada axialmente de la figura 1. Si su material es elástico lineal, se tiene

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}, \tag{5.10}$$

y el correspondiente diagrama $\sigma - \varepsilon$, mostrado en la figura 8*a*, es lineal. Reemplazando la ecuación (5.10) en las (7.2) y (9.2) e integrando, se obtiene de inmediato

$$U = U_c = A l \frac{E \varepsilon^{*2}}{2} = A l \frac{\varepsilon^* \sigma^*}{2} = A l \frac{\sigma^{*2}}{2 E} \tag{6.10}$$

O sea, que las energías de deformación U y complementaria de deformación U_c son iguales, pudiendo expresarse en función de ε^* solamente, de ambos ε^* y σ^*, o de σ^* solamente. Las áreas rayadas vertical y horizontal en la figura 8 *a*, multiplicadas por Al, corresponde a U y U_c, respectivamente.

La relación entre el desplazamiento u_l y la fuerza P, se expresa

$$u_l = \frac{l}{E A} P \tag{7.10}$$

Luego, los trabajos de las fuerzas exteriores W y complementario de las fuerzas exteriores W_c, en base a las ecuaciones (7.10), (3.2) y (5.2), resultan

$$W = W_c = \frac{E A}{2 l} u_l^{*2} = \frac{1}{2} u_l^* P^* = \frac{l}{2 E A} P^{*2} \tag{8.10}$$

Es decir, que W y W_c *son iguales* y pueden expresarse en función de u_l^* solamente, de ambos u_l^* y P^*, o de P^* solamente. En el diagrama $P - u_l$ correspondiente a la barra de material lineal, mostrado en la figura 8 *b*, W y W_c están dados por las áreas rayadas vertical y horizontal, respectivamente.

Los resultados dados en (6.10) y (8.10) pueden generalizarse para un cuerpo elástico lineal con estados tridimensionales de tensiones y deformaciones. Para ello, puede suponerse que las cargas cargas aplicadas sobre el cuerpo elástico lineal se incrementan desde cero hasta sus valores finales manteniendo relaciones constantes entre sí. Es decir, que,

$$R_i = \alpha R_i^*, \qquad T_i = \alpha T_i^*, \qquad (0 \leq \alpha \leq 1), \tag{9.10}$$

y, por lo tanto, los desplazamientos están dados por,

$$u_i = \alpha\, u_i^*, \qquad (0 \leq \alpha \leq 1) \tag{10.10}$$

Análogamente, las deformaciones y tensiones valen,

$$\varepsilon_{ij} = \alpha\, \varepsilon_{ij}^*, \qquad \sigma_{ij} = \alpha\, \sigma_{ij}^*, \qquad (0 \leq \alpha \leq 1). \tag{11.10}$$

Con las ecuaciones (2.2), (4.10) y (9.10), se obtiene,

$$\begin{aligned} W &= \int_V \int_0^{u^*_i} \left(\int_V k'_{ij}\, u_j\, dV \right) du_i\, dV + \int_S \int_0^{u^*_i} \left(\int_S k''_{ij}\, u_j\, dS \right) du_i\, dS = \\ &= \int_V \int_0^1 \left(\int_V k'_{ij}\, \alpha\, u_j^*\, dV \right) u_i^*\, d\alpha\, dV + \int_S \int_0^1 \left(\int_S k''_{ij}\, \alpha\, u_j^*\, dS \right) u_i^*\, d\alpha\, dS = \\ &= \frac{1}{2} \int_V \left(\int_V k'_{ij}\, u_j^*\, dV \right) u_i\, dV + \frac{1}{2} \int_S \left(\int_S k''_{ij}\, u_j^*\, dS \right) u_i^*\, dS = \\ &= \frac{1}{2} \int_V R_i^*\, u_i^*\, dV + \frac{1}{2} \int_S T_i^*\, u_i^*\, dS. \end{aligned}$$

Procediendo en forma similar, se obtienen de inmediato expresiones análogas para W_c, U y U_c. Estos resultados son los siguientes:

$$\begin{aligned} W = W_c &= \frac{1}{2} \int_V \left(\int_V k'_{ij}\, u_j^*\, dV \right) u_i^*\, dV + \frac{1}{2} \int_S \left(\int_S k''_{ij}\, u_j^*\, dS \right) u_i^*\, dS = \\ &= \frac{1}{2} \int_V R_i^*\, u_i^*\, dV + \frac{1}{2} \int_S T_i^*\, u_i^*\, dS = \\ &= \frac{1}{2} \int_V \left(\int_V f'_{ij}\, R_j^*\, dV \right) R_i^*\, dV + \frac{1}{2} \int_S \left(\int_S f''_{ij}\, T_j^*\, dS \right) T_i^*\, dS. \end{aligned} \tag{12.10}$$

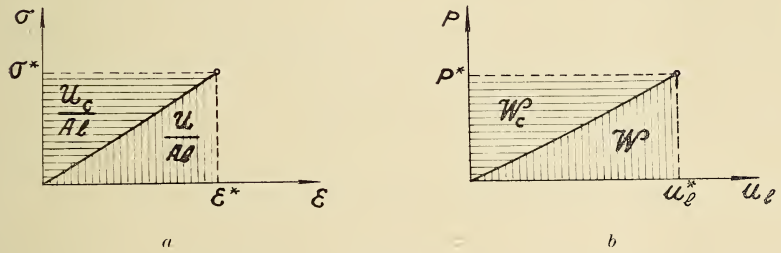
$$\begin{aligned} U = U_c &= \frac{1}{2} \int_V E_{ijkl}\, \varepsilon^*_{ij}\, \varepsilon^*_{kl} = \\ &= \frac{1}{2} \int_V \sigma^*_{ij}\, \varepsilon^*_{ij}\, dV = \frac{1}{2} \int_V S_{ijkl}\, \sigma_{ij}^*\, \sigma_{kl}^*\, dV \end{aligned} \tag{13.10}$$

Estos resultados se conocen como *teorema de Clapeyron*. Es de hacer notar que ellos son válidos aun cuando las cargas, desplazamientos, tensiones y deformaciones alcancen sus valores finales sin mantener relaciones constantes entre sí, es decir, aun cuando no se cumplan las ecuaciones (9.10), 10.10) y (11.10). La suposición de que estas ecuaciones se cumplen se hace a fin de simplificar la demostración del teorema de Clapeyron.

11. EL TEOREMA DE BETTI

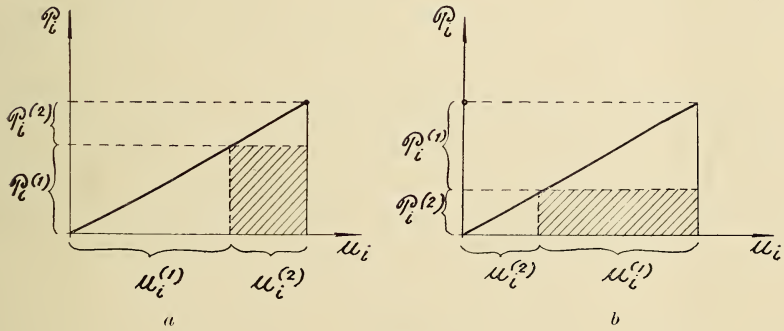
Consideremos dos estados de carga $P_i^{(1)}$ y $P_i^{(2)}$, constituidos, en general, por fuerzas de volumen y de superficie. Si se aplica a un cuerpo elástico lineal, primero $P_i^{(1)}$ y luego $P_i^{(2)}$ el trabajo desarrollado es

$$W = \frac{1}{2} P_i^{(1)} u_i^{(1)} + P_i^{(1)} u_i^{(2)} + \frac{1}{2} P_i^{(2)} u_i^{(2)}. \qquad (1.11)$$



a b

Fig. 8



a b

Fig. 9

Los desplazamientos $u_i^{(1)}$ y $u_i^{(2)}$ son los inducidos en el cuerpo por $P_i^{(1)}$ y $P_i^{(2)}$, respectivamente. El segundo sumando del segundo miembro carece de factor ½ por cuanto $P_i^{(1)}$ está aplicado al cuerpo desde el comienzo de la deformación debida a $P_i^{(2)}$, manteniéndose constante.

Análogamente, si se aplica primero $P_i^{(2)}$ y luego $P_i^{(1)}$ se halla,

$$W = \frac{1}{2} P_i^{(2)} u_i^{(2)} + P_i^{(2)} u_i^{(1)} + \frac{1}{2} P_i^{(1)} u_i^{(1)} . \qquad (2.11)$$

Puesto que en ambos órdenes de aplicación de las cargas se tienen los mismos valores finales $P_i^{(1)} + P_i^{(2)}$ y, por consiguiente, los mismos desplazamientos $u_i^{(1)} + u_i^{(2)}$, los trabajos dados en (1.11) y (2.11), son iguales. Luego, igualando y simplificando, se obtiene

$$P_i^{(1)} u_i^{(2)} = P_i^{(2)} u_i^{(1)} \tag{3.11}$$

Este resultado es conocido como *teorema de la reciprocidad* o *teorema de Betti.* En la figura 9 se indica, simbólicamente, el proceso de aplicación de cargas. Las áreas rayadas corresponden al resultado (3.11).

Nótese que el teorema de Betti es, simplemente, una consecuencia de la linealidad de las relaciones entre las fuerzas aplicadas y los desplazamientos que ellas provocan.

12. LOS TEOREMAS VARIACIONALES MIXTOS

Aplicando a la energía de deformación expresada en la segunda forma de (12.10) y al trabajo de las fuerzas exteriores dado en la segunda forma de (13.10), el teorema de los desplazamientos virtuales, se tiene

$$\delta_u \, U(\sigma^*, u^*) = \delta_u \, W(\mathrm{R}^*, \mathrm{T}^*, u^*), \tag{1.12}$$

ya que las deformaciones se pueden expresar en función de los desplazamientos mediante las relaciones (1.4). En el artículo 4 se ha demostrado que el cumplimiento de la ecuación (1.12) implica la satisfacción de las ecuaciones de equilibrio en término de las tensiones y de las condiciones de borde en forma de fuerzas, o sea,

$$\frac{\partial \sigma^*_{i1}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma^*_{i2}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma^*_{i3}}{\partial x_3} + \mathrm{R}_i^* = 0, \quad \mathrm{T}_i^* = \sigma^*_{ij} n_j, \tag{2.12 a, b}$$

Sustituyendo la expresión (1.4) en la primera forma de (13.10) la energía de deformación se expresa en términos de las deformaciones y los desplazamientos como

$$U(\varepsilon^*, u^*) = \frac{1}{4} \int_{\mathrm{V}} \mathrm{E}_{ijkl} \left(\frac{\partial u_j^*}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i^*}{\partial x_j} \right) \varepsilon^*_{kl} \, d\mathrm{V}$$

Variando las deformaciones en $\delta \varepsilon_{ij}$ en esta expresión y en la primera forma de (13.10), obviamente se tiene

$$\delta_\varepsilon \, U(\varepsilon^*, u^*) = \delta_\varepsilon \, U(\varepsilon^*) \tag{3.12}$$

Es evidente que la relación (3.12) se satisface si se verifica la relación (1.4), es decir,

$$\varepsilon^*_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_j^*}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i^*}{\partial x_j}\right) \tag{4.12}$$

Aplicando una variación $\delta\sigma_{ij}$ a las segunda y tercera formas de (13.10) de la energía de deformación, se tiene

$$\delta_\sigma U(\sigma^*, \varepsilon^*) = \delta_\sigma U(\sigma^*), \tag{5.12}$$

cuyo cumplimiento, evidentemente, implica la satisfacción de la relación

$$\sigma^*_{ij} = \mathrm{E}_{ijkl}\,\varepsilon^*_{ij} \tag{6.12}$$

Las relaciones (1.12), (3.12) y (5.12) pueden escribirse en la forma

$$\left.\begin{aligned} &\delta_u\,[U(\sigma^*, u^*) - W(\mathrm{R}^*, \mathrm{T}^*, u^*)] = 0 \\ &\delta_\varepsilon\,[U(\varepsilon^*, u^*) - U(\varepsilon^*)] = 0 \\ &\delta_\sigma\,[U(\sigma^*, u^*) - U(\sigma^*)] = 0 \end{aligned}\right\} \tag{7.12}$$

En consecuencia, las funciones u_i^*, ε_{ij}^* y σ_{ij}^* que hacen estacionarios simultáneamente a los funcionales $U(\sigma^*\ u^*) - W(R^*, T^*\ u^*)$, $U(\varepsilon^*\ u^*) - U(\varepsilon^*)$ y $U(\sigma^*\ \epsilon^*) - (\sigma^*)$ frente a variaciones *independientes* $\delta\,u_i$, $\delta\,\epsilon_{ij}$ y $\delta\,\sigma_{ij}$, respectivamente, representan la solución del problema elástico. En efecto, el cumplimiento de las ecuaciones (7.12) implica la satisfacción de las ecuaciones de equilibrio (2.12 a), las relaciones cinemáticas (4.12) y la relación entre tensiones y deformaciones (6.12). Además, está implícita la satisfacción de las condiciones de contorno expresadas en términos de fuerzas (2.12 *b*). Puesto que la satisfacción de las relaciones (7.12) no garantiza el cumplimiento de las condiciones de contorno en forma de desplazamientos, éstas deben satisfacerse independientemente.

Desde el punto de vista del cálculo de variaciones, la expresiones (7.12) equivalen a la formulación de un problema mixto, consistente en la obtención de funciones u_i^*, ε_{ij}^* y σ_{ij}^* que hagan estacionarios, *simultáneamente*, a los funcionales de los corchetes, frente a *variaciones independientes entre sí* de dichas funciones. Las ecuaciones de Lagrange correspondientes a este problema variacional son, precisamente, las ecuaciones (2.12), (4.12) y (6.12).

El teorema variacional mixto representado por las ecuaciones (7.12) es referido por ciertos autores como el "principio de Washizu".

Consideremos ahora la energía de deformación en términos de las tensiones y desplazamientos, tal como aparece en la ecuación (1.12), y en términos de las tensiones solamente, es decir, en la tercera forma dada en (13.10). Variando las tensiones en $\delta\,\sigma_{ij}$, se tiene,

$$\delta_\sigma\, U(\sigma^*, u^*) = \delta_\sigma\, U(\sigma^*) \tag{8.12}$$

Evidentemente, si esta relación se cumple, también se satisface la relación tensiones - desplazamientos,

$$\sigma^*_{ij} = S_{ijkl}\,\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\, u_l^*}{\partial\, x_k} + \frac{\partial\, u_k^*}{\partial\, x_l^*}\right). \tag{9.12}$$

Las ecuaciones (1.12) y (8.12) se pueden escribir como

$$\left.\begin{aligned} &\delta_u\,[U(\sigma^*, u^*) - W(R^*, T^*, u^*)] = 0 \\ &\delta_\sigma\,[U(\sigma^*, u^*) - U(\sigma^*)] = 0 \end{aligned}\right\} \tag{10.12}$$

Es decir, que las funciones u_i^* y σ_{ij}^* que hacen *estacionarios simultáneamente* a los funcionales $U(\sigma^*, u^*) - W(R^*, T^*, u^*)$ y $U(\sigma^*, u^*) - U(\sigma^*)$ frente a variaciones *independientes* δu_i y $\delta\,\sigma_{ij}$, respectivamente, representan la solución del problema elástico. Efectivamente, cuando se cumplen las ecuaciones (10.12), se satisfacen las ecuaciones de equilibrio (2.12 *a*) y las relaciones tensiones-desplazamientos (9.12). También se satisfacen las condiciones de contorno en términos de fuerzas dadas en (2.12 *b*), aunque no las expresadas en términos de desplazamientos, que deben satisfacerse en forma separada.

El teorema variacional mixto expresado en (10.12) es referido por algunos autores como "principio de Reissner" o, con mayor ajuste a la verdad histórica, como "principio de Hellinger-Reissner".

Los teoremas variacionales mixtos (7.12) y (10.12), especialmente este último, son de gran utilidad práctica por cuanto permiten elegantes y muy efectivas soluciones numéricas de problemas estructurales.

En forma análoga a la empleada para los teoremas (7.12) y (10.12), pueden demostrarse otros teoremas variacionales mixtos, involucrando variaciones independientes de, por ejemplo, funciones de tensión, deformaciones y desplazamientos o funciones de tensión y desplazamientos. Debido a su menor importancia práctica no nos ocupamos aquí de las correspondientes demostraciones en detalle.

Si el cuerpo está formado por un *material elástico lineal* y re-

quiere la consideración de *efectos cinemáticos no lineales*, los teoremas (7.12) y (10.12) son aplicables, a condición de que la relación (1.4) o (4.12) sea reemplazada por la (7.4).

13. CONSIDERACION DE TENSIONES Y DEFORMACIONES INICIALES

Como ya se dijo al final del Artículo 2, U es el cambio de la energía de deformación, medido a partir de un estado elegido arbitrariamente. En los artículos precedentes se eligió el estado $\sigma_{ij} = 0$, $\varepsilon_{ij} = 0$, como estado inicial por comodidad. Sin embargo, cuando en el cuerpo se tienen tensiones iniciales $\sigma_{ij}^{(0)}$ y deformaciones iniciales $\epsilon_{ij}^{(0)}$, resulta conveniente elegir el estado definido por éstas como estado inicial.

Las energías de deformación y complementaria de deformación se definen ahora como

$$U = \int_V \int_{\varepsilon_{ij}^{(0)}}^{\varepsilon^*_{ij} - \varepsilon_{ij}^{(0)}} (\sigma_{ij} - \sigma_{ij}^{(0)})\, d\,(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^{(0)}) \tag{1.13}$$

$$U_c = \int_V \int_{\sigma_{ij}^{(0)}}^{\sigma^*_{ij} - \sigma_{ij}^{(0)}} (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^{(0)})\, d\,(\sigma_{ij} - \sigma_{ij}^{(0)}) \tag{2.13}$$

Análogamente, el trabajo y el trabajo complementario de las fuerzas exteriores están dados por

$$W = \int_V \int_{u_i^{(0)}}^{u_i^* - u_i^{(0)}} (\mathrm{R}_i - \mathrm{R}_i^{(0)})\, d\,(u_i - u_i^{(0)})\, dV \; + \\ + \int_S \int_{u_i^{(0)}}^{u_i^* - u_i^{(0)}} (\mathrm{T}_i - \mathrm{T}_i^{(0)})\, d\,(u_i - u_i^{(0)})\, dS\,. \tag{3.13}$$

$$W_c = \int_V \int_{\mathrm{R}_i^{(0)}}^{\mathrm{R}_i^* - \mathrm{R}_i^{(0)}} (u_i - u_i^{(0)})\, d\,(\mathrm{R}_i - \mathrm{R}_i^{(0)})\, dV \; + \\ + \int_S \int_{\mathrm{T}_i^{(0)}}^{\mathrm{T}_i^* - \mathrm{T}_i^{(0)}} (u_i - u_i^{(0)})\, d\,(\mathrm{T}_i - \mathrm{T}_i^{(0)})\, dS\,. \tag{4.13}$$

siendo $u_i^{(0)}$ y $\mathrm{R}_i^{(0)}$, $\mathrm{T}_i^{(0)}$ los desplazamientos iniciales y las fuerzas exteriores iniciales, respectivamente.

Para la barra de la figura 1, con tensiones y deformaciones iniciales $\sigma^{(0)}$ y $\varepsilon^{(0)}$, las expresiones anteriores se reducen a

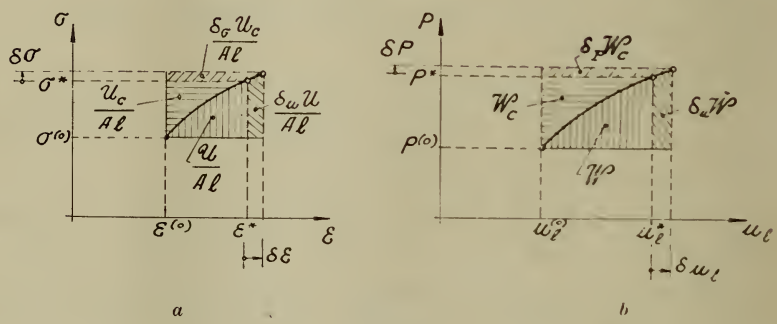
$$U = \mathrm{A}l \int_{\varepsilon^{(0)}}^{\varepsilon^* - \varepsilon^{(0)}} (\sigma - \sigma^{(0)})\, d\,(\varepsilon - \varepsilon^{(0)}).$$

$$U_c = \mathrm{A}l \int_{\sigma^{(0)}}^{\sigma^* - \sigma^{(0)}} (\varepsilon - \varepsilon^{(0)})\, d\,(\sigma - \sigma^{(0)})$$

$$W = \int_{u_l^{(0)}}^{u_l^* - u} (\mathrm{P} - \mathrm{P}^{(0)})\, d\,(u_l - u_l^{(0)}),$$

$$W_c = \int_{\mathrm{P}^{(0)}}^{\mathrm{P}^* - \mathrm{P}^{(0)}} (u_l - u_l^{(0)})\, d\,(\mathrm{P} - \mathrm{P}^{(0)})$$

siendo $\mathrm{P}^{(0)}$ y $u_l^{(0)}$ los valores iniciales de P y u_l, respectivamente. En las figuras 10 *a* y *b* se indican las cantidades U, U_c y W, W_c.



a *b*

Fig. 10

Puesto que las expresiones (1.13) a (4.13) son análogas a las (2.2), (4.2), (6.2) y (8.2) (con la sustitución de σ_{ij}, ε_{ij}, R_i, T_i, u_i por $\sigma_{ij} - \sigma_{ij}^{(0)}$, $\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^{(0)}$, $\mathrm{R}_i - \mathrm{R}_i^{(0)}$, $\mathrm{T}_i - \mathrm{T}_i^{(0)}$, $u_i - u_i^{(0)}$, respectivamente) se llega a la conclusión de que todos los teoremas presentados en los artículos precedentes son directamente aplicables a cuerpos con tensiones y deformaciones iniciales. Solamente habrá que hacer la sustitución mencionada en las expresiones finales de dichos teoremas.

Entendemos que esta forma de tratar los casos de tensiones y deformaciones iniciales es mucho más simple de usar y conceptualmente más rigurosa que la empleada comúnmente (ver, por ejemplo, Ref. 4 y 6).

14. SOLUCION DE PROBLEMAS NO LINEALES MEDIANTE PASOS SUCESIVOS LINEALIZADOS

Hemos visto en el artículo 8 de la aplicación del método de Ritz a un problema no lineal requiere la solución de un sistema no lineal de ecuaciones algebraicas. Esta solución, es en general, no única y su obtención representa un difícil problema de cálculo, aun cuando se disponga de una moderna computadora digital. De allí que resulte muy apropiado el procedimiento de *linealizaciones sucesivas*, que pasamos a describir, ya que evita la solución directa del sistema no lineal de ecuaciones.

El procedimiento de linealizaciones sucesivas consiste, básicamente, en la aproximación de la curva carga-deformación mediante una serie de segmentos rectilíneos, como se indica esquemáticamente en la figura 11.

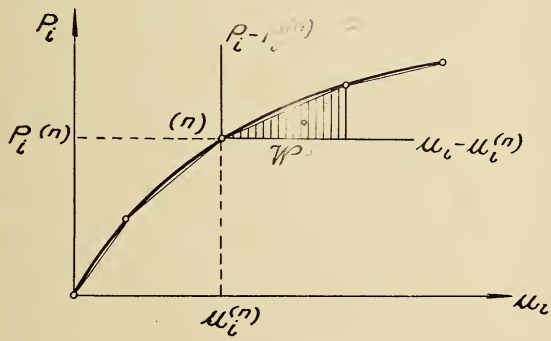


Fig. 11

Cada uno de los segmentos implica la solución de un problema lineal, con tensiones y deformaciones iniciales. Las contantes S_{ijkl} y E_{ijkl} de las relaciones entre tensiones y deformaciones (ecuaciones (1.10) y (2.10) deben actualizarse a lo largo del proceso, de modo tal que representen el comportamiento del material en los diferente pasos. Debe notarse que, en general, dichas constantes no son las mismas en todos los puntos del cuerpo, ya que dependen de las tensiones y deformaciones.

Existen varias formas de efectuar el paso de un extremo al otro del segmento lineal, así como también de calcular las constantes. El procedimiento de linealizaciones sucesivas se aplica, generalmente, en conjunción con el método de elementos finitos. Mediante el em-

pleo de los conceptos dados en el artículo precedente, resulta posible aplicar los teoremas de energía, incluyendo los teoremas variacionales mixtos del artículo 12, a la solución de problemas no lineales con el procedimiento de pasos sucesivos linealizados.

15. TEOREMAS DE ENERGIA EN LA DINAMICA DEL SOLIDO

En un cuerpo cuyas partículas están animadas de un movimiento no uniforme se desarrollan, de acuerdo al principio de D'Alembert, fuerzas másicas, o fuerzas dinámicas de volumen, dadas por

$$R_i^{(d)} = -\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}, \tag{1.15}$$

siendo ρ la masa específica por unidad de volumen.

Incluyendo en las expresiones de W y W_c el trabajo de las fuerzas másicas $R_i^{(d)}$, el principio de equivalencia y los teoremas presentados en los artículos precedentes, son también aplicables a casos dinámicos.

Consideremos, a título de ejemplo, la barra de la figura 1, incluyendo, además de la fuerza axil P en $x = l$, las fuerzas másicas. Luego, en base a la ecuación (1.15).,

$$W = \int_0^{u_l^*} P\, d u_l - A\rho \int_0^l \int_0^{u^*} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} du\, dx$$

$$U = A \int_0^l \int_0^{\varepsilon^*} \sigma\, d\varepsilon\, dx$$

Las respectivas variaciones respecto de u son

$$\delta_u W = P^* \delta u_l - A\rho \int_0^l \frac{\partial^2 u^*}{\partial t^2} \delta u\, dx$$

$$\delta_u U = A \int_0^l \sigma^* \delta\varepsilon\, dx = A \int_0^l \sigma^* \delta \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right) dx = A \int_0^l \sigma^* d\,(\delta u) =$$

$$= A\sigma^* \delta u \Big|_0^l - A \int_0^l \delta u \frac{\partial \sigma^*}{\partial x} dx$$

Igualando ambas variaciones en base al teorema de los desplazamientos virtuales, se obtiene

$$(P^* - A\sigma_l^*)\, \delta u_l + A \int_0^l \left(\frac{\partial \sigma^*}{\partial x} - \rho \frac{\partial^2 u^*}{\partial t^2}\right) \delta u\, dx = 0\,,$$

puesto que δu es nula en $x = 0$. Dado que δu es, salvo esta restricción, arbitraria, la expresión anterior implica:

$$P^* = A\sigma_l^*, \qquad \frac{\partial \sigma^*}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u^*}{\partial t^2} \tag{2.15}$$

La primera ecuación es la condición de contorno en $x = l$, mientras que la segunda constituye la correspondiente ecuación diferencial.

La "posición final", definida por P^*, O^* y u^*, puede elegirse arbitrariamente . En consecuencia, pueden eliminarse los asteriscos en las ecuaciones (2.5), que resultan así válidas en todo instante.

Si, en particular, la barra es un cuerpo elástico lineal, la ecuación diferencial puede escribirse en la forma más conocida.

$$E \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

Esta ecuación puede obtenerse también en base al principio energético de Hamilton, que es aplicable únicamente a cuerpos elásticos lineales en su forma presentada comúnmente en la literatura (Ref. 5, por ejemplo).

REFERENCIAS

1. Butty, E., *Tratado de Elasticidad Teórico-Técnica,* pág. 115 a 133, CEI, Buenos Aires 1946. (El Prof. Butty ha reescrito esta parte de su tratado. Hemos tenido el privilegio de poder consultar esta nueva versión, aún inédita).
2. Timoshenko, S. y Goodier, J., *Theory of Elasticity,* Capítulo 6, Mac Graw-Hill, 1951.
3. Novozhilov, V., *Theory of Elasticity,* Capítulo III, Pergamon Press, 1961.
4. Washizu, K., *Variational Methods in Elasticity and Plasticity,* Pergamon Press, 1968.
5. Langhaar, H., *Energy Methods in Applied Mechanics,* John Wiley, 1962.
6. Argyris, J. y Kelsey, S., *Energy Theorems and Structural Analysis,* Butterworth, 1960.
7. Castigliano, C., *The Theory of Equilibrium of Elastic Systems and its Applications,* Dover, 1966.
8. Fung, Y., *Foundations of Solid Mechanics,* Prentice-Hall, 1965.
9. Reissner, E., *On Variational Principles in Elasticity,* Proceedings of Symposia in Applied Mathematics, Vol. 8, pág. 1 a 6, Mc Graw-Hill, 1958.
10. Temple, G. y Bickley, W., *Rayleigh Principle and its Applications to Engineering,* Dover, 1956.
11. Greenberg, H., *On the Variational Principles of Plasticity,* Brow University, 1949.

12. Kachanov, L., *Variational Principles for Elastic-Plastic Solids*, traducido del ruso en Brown University, 1946.

13. Sadowsky, M., *A Principle of Maximun Plastic Resistance*, Journal of Applied Mechanics, Vol. 10, N° 2, pág. 65 a 68, 1943.

14. Markov, A., *On Variational Principles in the Theory of Plasticity*, traducido del ruso en Brown University, 1947.

15. Hill, R., *A Variational Principle of Maximun Plastic Work in Classical Plasticity*, Quaterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics, Vol. 1, pág. 18 a 28, 1948.

16. Wang, A. y Prager, W., *Thermal and Creeps Effects in Work-Hardening Elastic- Plastic Solids*, Journal of Aeronautical Sciences, Vol. 21, N° 5, pág. 343 a 344, 1954.

17. Reissner, E., *On a Variational Theorem in Elasticity*, Journal of Mathematics and Physics, Vol. 29, N° 2, pág. 90 a 95, 1950.

18. Reissner, E., *On a Variational Theorem for Finite Elastic Deformations*, Journal of Mathematics and Physics, Vol. 32, N° 2 y 3, pág. 129 a 135.

Nota. — El autor desea hacer público su agradecimiento a sus apreciados amigos, los ingenieros Fénix Marsicano y Horacio Rezk, quienes le hicieron llegar importantes sugerencias luego de leer los originales de este trabajo, las que fueron debidamente tomadas en cuenta.

ANALES DE LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

RELACIONES ENTRE HUESOS WORMIANOS Y OTROS RASGOS NEUROCRANEANOS SOBRE UN GRUPO RACIAL HOMOGENEO

Por HECTOR M. PUCCIARELLI [1]

RESUMEN

Se estudiaron los huesos wormianos occipitales, a partir de una muestra homogénea de cráneos, perteneciente al grupo racial Andido del Noroeste de la República Argentina (Calchaquís). Los cráneos proceden de colecciones de los museos de Ciencias Naturales de La Plata y Etnográfico de Buenos Aires. La muestra original fue subdividida en pares alternativos de comparación : *a*) masculinos-femeninos, *b*) con wormianos-sin wormianos y *c*) normales-deformados. Los huesos wormianos fueron considerados desde dos puntos de vista : I) como rasgos discontinuos, determinando las proporciones de cráneos con y sin wormianos en cada serie y II) como rasgos cuantitativos, donde se determinó : 1) superficie absoluta y número de wormianos, *b*) tamaño medio y *c*) superficie total en relación al volumen craneano. Se estudió su probable asociación con otros rasgos craneanos : *a*) forma y capacidad, *b*) longitud de la base, *c*) grado de complejidad de la sutura lambdoidea, *d*) modificaciones de la curvatura occipital, *e*) plagiocefalía y *f*) deformación artificial. Excepto para capacidad craneana (Pearson) longitud basilar (Bennet) e índice de curvatura occipital (Imbelloni) se emplearon mediciones especialmente elaboradas. El estudio estadístico se hizo en base a pruebas de « p », « t » Mann-Whitney, correlación y regresión. Las variaciones en longitud basilar, curvatura occipital, complicación sutural lambdoidea y deformación artificial, no están relacionadas directamente con presencia y desarrollo de huesos wormianos. El volumen craneano tampoco condiciona su presencia, pero las variaciones somáticas de volumen, pueden influir sobre el desarrollo de tales formaciones. Las asimetrías del neurocráneo, no provocadas por deformación artificial, guardan una estrecha relación con los huesos wormianos. Se concluye que los factores que modifican la expresión genética normal de los huesos wormianos son fundamentalmente de carácter exógeno. Se relacionan con ciertos desequilibrios del medio ambiente nutricional que indudablemente sufrieron las poblaciones indígenas de las cuales procede la muestra.

[1] Instituto de Neurobiología. Centro asociado al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Obligado 2490. Buenos Aires.

SUMMARY

Occipital wormian bones were studied against a sample taken from an Andido racial group living in the N.W. of Argentina (Calchaquís). These were considered from two points : 1) as discontinued features and 2) as quantitative variables. Their probable relation to the other cranial features was determined. The features considered were : shape and capacity, basilar length, degree of lambdoidal sutural complex, occipital curvature, plagiocephaly and artificial deformation. The variations of shape, basilar length, occipital curvature, sutural complexity and artificial deformation were found to have no direct relation to the occipital wormians. The development of the latter ones may be influenced by somatic variations of the cranial capacity. Neurocranial assymetries not provoked by artificial deformation, are closely connected to wormian bones. The findings permit to conclude that the factors regulating the presence of occipital wormian bones are basically exogenous ; that they are connected whit disturbances in nutritional balance undoubtedly suffered by the Indian populations from which our samples have came down.

INTRODUCCION

La presencia de huesos wormianos en la bóveda craneana es una condición casi exclusivamente homínida. Raramente se los halla en póngidos (Delattre, 1969) pero se presentan con mayor frecuencia, en las suturas del cráneo facial de muchos animales (Cornevin, 1883).

Para Testut (1849) y Broca (1875) los huesos wormianos surgen a partir de centros independientes de osificación, que son de carácter accidental, puesto que no aparecen en la osificación normal de la bóveda. Este hecho, puede estar condicionado por procesos de retardo de osificación y de alteración de la sinostosis sutural, como opinan Ranke (1882), Anoutchine (1883), Cornevin (*op. cit.*), Frassetto (1913) y Azcona (1967) ; pero es negado por Marelli (1913, 1914).

Para Marimó (1888) y Macedo (1917) el retardo osteogénico puede estar asociado a perturbaciones tróficas. Estas se manifestarían por alteraciones del metabolismo mesodérmico, como postula Hess (1945, 1946) y por asociaciones con osteoporosis y desmineralización ósea, según fue hallado por Marcellino (1969).

Torgersen (1951, 1954), Kellock y Col. (1970) y Ossenberg (1970) sugieren que la acción del medio puede alterar la expresión genética normal de diversas formaciones craneanas discontinuas.

Según Ranke (*op. cit.*) un incremento de presión intracraneal debe coadyuvar a la aparición de los huesos wormianos. Esta puede manifestarse a través de procesos patológicos como hidrocefalía, según Macedo, Hess y Chambellan (1883). Tal relación, tuvo un principio de comprobación experimental con los estudios de Young (1959). Cornevin y Hertzog (1968) también piensan que los huesos wormianos pueden estar bajo la influencia de incrementos en capacidad craneana, pero esto no es aceptado por Marelli, entre otros.

El índice cefálico transverso-longitudinal revela variaciones de la morfología neurocraneana, que para algunos autores, pueden relacionarse con formaciones wormianas, ya sea cuando tienden a braquicefalía (Chambellan, Marimó) o hacia dolicocefalía, como supone Schultz (citado por Torgersen). Las variaciones de índice cefálico se correlacionan con modificaciones de la longitud de la base. Bennet (1965) halló una relación significativa entre acortamiento basicraneal y wormianos occipitales. Por el contrario, Sauter (1941-46) opina que los huesos wormianos son más frecuentes en ciertos grupos negroides, con tendencias hacia una dolicomesocefalía. Schultz, Torgersen y Sauter también hallan modificaciones en longitud y curvatura de la escama occipital.

Los disturbios del metabolismo mesodérmico según Hess, condicionan asimetrías de la bóveda. Existiría entonces una relación entre éstas y las formaciones wormianas, lo cual puede confirmarse con la descripción de Azcona.

Las modificaciones en forma y simetría logradas por prácticas de deformación artificial, son diferentes de las plagiocefalías "naturales". Dorsey (1897) correlaciona ciertos casos de cráneos afectados por deformación artificial de tipo circular con aparición de wormianos coronales sobre algunos de ellos. Esta relación sería confirmada por el hallazgo de González (1960). Marimó, Macedo, Marelli, Imbelloni (1923, 1931-33) y Dembo (1938) sostienen que la deformación artificial es un factor que influye positivamente sobre la formación de wormianos, criterio que también es compartido por Sullivan. Para Ossenberg (*op. cit.*) la deformación artificial constituye un factor ambiental que altera la expresión genética de los wormianos, como fuera mencionado previamente. Pero junto con Anoutchine, hay autores que niegan toda influencia de prácticas deformatorias, tales como Matthews (1890), Verneau (1903) Vram (1904) y Dinwall (1931).

El objeto de este trabajo es estudiar las probables relaciones que existen entre los huesos wormianos y rasgos craneanos como los descriptos. Se determinó: *a*) presencia, cantidad, proporción, extensión y tamaño de los huesos wormianos occipitales; *b*) su integración con factores de procedencia externa, como plagiocefalías y deformación artificial; *c*) relaciones con rasgos cuantitativos, como forma y capacidad craneana, longitud de la base, curvatura occipital y trayecto sutural lambdoideo.

MATERIAL Y METODOS

Se trabajó con 47 cráneos, normales y deformados del grupo racial Andido, de la región del noroeste argentino, vulgarmente denominados "Calchaquís". Pertenecen a las colecciones de los museos de Ciencias Naturales de La Plata y Etnográfico de Buenos Aires. La serie total, se distribuyó en muestras alternativas, con proporciones según se muestra en la tabla I.

El instrumental empleado pertenece a ambas instituciones. La superficie de los huesos wormianos fue medida sobre copias dioptrográficas, mediante un planímetro "Rost" de 0.1 cm^2 de precisión. La copia y medición de las superficies, se hizo mediante una técnica desarrollada por el autor (Pucciarelli, 1971).

TABLA I

Proporciones « p » (masculinos, sin wormianos y normales) y « q » (femeninos, con wormianos y deformados) para cada serie alternativa

Series	*p*	*q*	*t*
Masculinos-femeninos	0,645	0,355	1,000
Sin wormianos-con wormianos	0,250	0,750	1,000
Normales-deformados	0,382	0,618	1,000

La capacidad craneana fue calculada según el método de Pearson (Comas, 1957). El índice de curvatura occipital, según Imbelloni (*op. cit.*) y la longitud basicraneal, según Bennett (*op. cit*). Las valoraciones restantes son de elaboración personal. Sus fundamentación y fórmulas, fueron expuestas en un trabajo anterior (Puccia-

relli, *op. cit.*). En este estudio se emplean: *a*) índice de deformación artificial; *b*) índice de curvatura parietal inferior; *c*) índice de curvatura occipital superior; *d*) índice de complicación sutural; *e*) índice de asimetría; *f*) índice de tamaño wormianos; *g*) índice relativo de wormianos.

El estudio estadístico se realizó empleando pruebas de "p" para muestras de rasgos discontinuos (Bancroft, 1959). Para distribuciones de carácter gausiano se aplicaron pruebas de "t", mientras que para las de tipo no paramétrico (valoraciones cuantitativas de wormianos) se utilizó la prueba de Mann-Whitney (Siegel, 1956). También se emplearon pruebas de correlación y regresión.

RESULTADOS OBTENIDOS

Las formaciones wormianas occipitales deben ser consideradas desde dos puntos de vista; como rasgos discontinuos (tablas II y III) y como variaciones cuantitativas (tablas IV y V). La presencia de wormianos no resultó afectada por influencia del sexo (tabla II) así como tampoco existirían diferencias significativas en las proporciones de cráneos con wormianos entre las series normal y deformada.

TABLA II

Pruebas de «p» para proporciones de cráneos con y sin wormianos, en las series alternativas masculinos-femeninos y normales-deformados

Series	*p*	Significación de la diferencia
Masculinos-femeninos	0,24	no significativo
Normales-deformados	1,44	»

Se deduce que tampoco existen variaciones en la superficie de wormianos suturales y fontanelares. Estos últimos son calculados mediante la diferencia entre wormianos totales y suturales. Su tamaño medio resultó aún menos afectado por acción de la deformación artificial (tabla IV). Si se excluye la acción del volumen craneano sobre la superficie wormiana, las diferencias serán menores. Como no hubo variaciones en tamaño y superficie, la defor-

mación artificial tampoco pudo influenciar sobre la cantidad de huesos wormianos (tabla IV).

TABLA III

Pruebas de «t» para rasgos cuantitativos, sobre la serie con wormianos-sin wormianos

Medición	*t*	Nivel de *p*	Grado de significación
Capacidad craneana.....	0,77	0,45	no significativo
Longitud basilar *.....	1,66	0,80	»
Curvat. parietal inf.....	0,26	0,80	»
Curvat. occipital sup.....	0,94	0,30	»
Complicación sutural.....	1,36	0,20	»
Asimetría *.....	3,20	0,01	muy significativo

* Comparaciones efectuadas sobre muestras aumentadas de cráneos sin deformación.

En nuestra muestra, la complejidad de la sutura lambdoidea no se correlacionó con la presencia de huesos wormianos (tabla III) Las variaciones en longitud de la base, que no fueron causadas por deformación artificial, tampoco influyeron en la aparición de tales huesos (tabla III) y asociadas a deformación artificial, no influyeron sobre la superficie de las formaciones wormianas (tabla V).

El stress occipital provocado por las variaciones de curvatura en la región circumlambdoidea a causa de deformación artificial,

TABLA IV

Pruebas de Mann-Whitney para wormianos, considerados como rasgos cuantitativos, sobre las series normal-deformada

Medición	Z	Nivel de *p*	Grado de significación
Superficie wormiana sutural....	1,08	0,14	no significativo
Superficie wormiana total.....	1,00	0,15	»
Tamaño de wormianos.....	0,84	0,20	»
Indice relativo de wormianos...	0,08	0,47	»
Número total de wormianos....	1,17	0,12	»

no tuvo relación con las formaciones wormianas (tabla III) ni con su superficie (tabla V).

Las variaciones fisiológicas de volumen endocraneano, no fueron asociadas con presencia de huesos wormianos, en cambio influyeron sobre sus superficies absolutas (tabla V).

TABLA V

Pruebas de correlación y regresión entre superficie wormiana total y diferentes rasgos cuantitativos, sobre la muestra total

Medición	r	t	Significación	$b\ y/x$
Sup. worm. total-cap. cran...	0,42	2,62	significativo	9,73
Sup. worm. total-def. art....	0,21	1,23	no significativo	—
Sup. worm. total-curv. occip.	0,04	—	»	—
Sup. worm. total-long. basil.	0,17	1,06	»	—

Las alteraciones de la simetría craneana, no provocadas por deformación artificial, tuvieron una asociación de alta significación con presencia de wormianos (tabla III). Los cráneos afectados por estos tipos de asimetría "natural" poseen mayor cantidad de wormianos que los simétricos.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

En el proceso de formación de los huesos wormianos, deben distinguirse dos causas: *a*) alteraciones en la osteogénesis craneana normal; *b*) factores de orden genético-ambiental que desencadenan las alteraciones osteogénicas y las transforman en causas intermedias.

La aislación tisular producida por los bordes suturales en contacto (Chambellan, Young) sólo daría lugar a lo que denominamos "formaciones óseas pseudowormianas" (Pucciarelli, *op. cit.*). Por lo común, tienen menores dimensiones que los wormianos reales y pueden afectar sólo una tabla ósea. Sería lógico suponer que las formaciones pseudowormianas y también los wormianos verdaderos, se asocien a mayor complejidad sutural, como supuso Ten Kate (1896) y a retardo sinostósico, según Cornevin, Vram,

Frassetto, etc. Pero nuestro resultado coincide con Verneau, pues no hallamos relaciones significativas entre wormianos occipitales y sutura lambdoidea de grado complejo. Para nosotros, los wormianos verdaderos se forman a partir de alostosis accidentales, con origen en centros de osificación que no intervienen en el proceso dermocraneano normal, de acuerdo con Broca, Frassetto y Hess y en contraposición con Torres (1911).

Coincidimos con Verneau, en cuanto los incrementos de presión intracraneana no formarían directamente wormianos, como suponen Chambellan y Ranke. No obstante, ello sería válido en los casos patológicos (hidrocefalía, disostosis, etc.) como los estudiados por Chambellan y Hess.

Los incrementos fisiológicos de presión y volumen del neurocráneo, pueden redundar en aumentos de la superficie absoluta de los huesos wormianos presentes, más bien que en influencias sobre su aparición y tamaño medio.

Normalmente, se admite relación entre braquicrania y presencia de huesos wormianos (Marimó, Marelli, etc.) porque la braquicrania presupone mayor capacidad craneana (Chambellan, etc.) pero hemos demostrado (Pucciarelli, *op. cit.*) que dicha relación no es valedera, al menos para nuestros casos. Bennett (*op. cit.*) también descubre asociaciones entre braquicrania y wormianismo, pero mediante un proceso diferente, esto es, el acortamiento de la longitud de la base, concomitante con aumentos de índice cefálico transverso-longitudinal. Sin embargo, Schultz, Torgersen y Sauter opinan en forma opuesta, pues asocian wormianismo con aumento de longitud basicraneal. Nosotros preguntamos si tanto estas variaciones de longitud de la base, como el carácter de presencia o ausencia de wormianos occipitales, no serían expresiones superficiales de una causa profunda. Más bien que relacionadas con particularidades de la sutura esfenobasilar como supone Scott (1958) podrían corresponder a modificaciones del esfenoides, como postula Hess (*op. cit.*) u otros huesos de la base. Sin embargo, nuestro estudio demostró que las variaciones morfológicas de la base y de la escama occipital no se relacionan con aparición de wormianos.

Nuestra asociación de plagiocefalía, sin deformación artificial, con presencia de huesos wormianos, confirma lo establecido por Hess y nos acerca a su teoría, aunque no como manifestaciones patológicas del síndrome de hipostosis, puesto que aquí constituyen expresiones de variación normal.

Nuestros resultados, no concuerdan con los de Sullivan, Macedo, Marelli, Imbelloni, Dembo, etc., porque no hallamos diferencias significativas de deformación artificial sobre número y tamaño en los huesos wormianos de nuestras muestras.

Concluimos que las formaciones wormianas occipitales constituyen un rasgo neurocraneano que está sujeto a amplios rangos de variación, pero no por acción de múltiples factores incidentes, como en general se supone, puesto que sólo pudimos relacionarlos directamente con plagiocefalía e indirectamente con variaciones en volumen craneano. Su estrecha relación con ese tipo de asimetría neurocraneana, puede ser interpretada mediante el hecho que ambas manifestaciones constituyen expresiones superficiales de una única causa generatriz, que debe relacionarse con alteraciones de metabolismo, como en parte postula Hess (*op. cit.*).

Bailit (1970) demuestra que el medio ambiente puede influir sobre la conformación orgánica, alterando determinadas relaciones de simetría dentaria. Garn (1963) establece que si bien la aparición de centros de osificación está bajo control genético, en casos de malnutrición prolongada tales factores pierden predominio.

Deducimos que la alteración de la expresión genética normal de los huesos wormianos, se realiza a través de trastornos del medio nutricional, que es componente fundamental del medio ecológico con el que interactúa toda población biológica y parte constituyente del conjunto de influencias ecológico-culturales que denominamos "gran ambiente".

Nuestras conclusiones deben tener alcance restringido, en la medida que están basadas en resultados particulares, pero serán de validez general cuando se complementen con nuevas investigaciones sobre el tema.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la valiosa colaboración de los siguientes investigadores, que posibilitaron la realización de este trabajo: Dr. Juan H. Tramezzani (Instituto de Neurobiología), Lic. Lilia E. Chaves de Azcona (Facultad de Ciencias Naturales y Museo de La Plata), Ing. Jorge R. Cordero (Instituto de Neurobiología) y Lic. Armando Garsd (Instituto de Neurobiología).

BIBLIOGRAFIA

Anoutchine, R., *De l'Os des Incas et de autres formations analogues des sutures et de os anormaux de la région occipitale du crâne.* Revue d'Anthrop., t. XI : 140 (1883).

Azcona, L. E. Ch., *Estudio Osteológico*, en : *Investigaciones antropológicas en el yacimiento de Jüella.* Rev. Mus. La Plata, sec. Antropología, t. VI : 123 (1967).

Bailit, H. y Cols., *Dental assimetry as an indicator of genetic and envairommental conditions in human populations.* Human Biology, v. 42, N° 4 (1970).

Bancroft, H., *Introducción a la bioestadistica.* EUDEBA (1960).

Bennett, K., *The etiology and genetics of wormian bones.* Am. J. Phys. Anthrop., v. 23, N° 3 : 255 (1965).

Broca, P., *Instructions craniológiques et craniométriques.* Mém. Soc. d'Anthrop., París, t. II (1875).

— *Sur le momie d'un foetus péruvien et sur le pretendu Os des Incas.* Bull. Soc. d'Anthrop., París, t. II, s. XII : 133 (1875).

— *Mémoire sur l'Os interpárietal.* Bull. Soc. d'Anthrop., París, 49, 4/7 (1875).

Comas, J., *Manual de antropología física.* México (1957).

Cornevin, M. Ch., *Etude sur les os wormiens des animaux domésticques.* Rev. d'Anthrop., s. II, t. VI (1883).

Chambellan, V., *Etude anatómique et anthropológique sur les os worm.* Thése. París (1883).

Delattre, A. y Cols., *Os wormiens et anomalies suturales dans une collection de crânes de « Pan paniscus ».* C. R. Ass. Anat., 144 : 1794 (1969).

Dembo, A. y Col., *Deformaciones intencionales del cuerpo humano de carácter étnico.* Humanior, secc. A, t. III, Bs. As. (1938).

Dinwall, E. J., *Artificial Cranial Deformation.* London (1931).

Dorsey, G. A., *Wormian Bones in artificially deformed « Kwakiutl crania ».* Amer. Anthrop., X : 169 (1897).

Frassetto, F., *Lezzioni di antropologia*, v. II, p. II, Roma (1913).

Garn, S. M. y Cols., *The genetics of hand-wrist ossification.* Am. J. Phys. Anthrop., 21 : 33 (1963).

González, A. R., *La estratigrafía de la gruta de Intihuasi y sus relaciones con otros sitios precerámicos de Sudamérica.* Rev. Inst. Antrop., t. I, Córdoba (1960).

Hertzog, K. P., *Association between discontinuous cranial traits.* Am. J. Phys. Anthrop., v. 29, N° 3 (1968).

Hess, L., « *Ossicula wormiana* ». Human Biology, v. 18 : 61 (1946).

— *The metopic suture and the metopic syndrome.* Human Biology, v. 17 : 107 (1945).

Imbelloni, J., *Habitantes neolíticos del Lago Buenos Aires.* Rev. Mus. La Plata, t. XXVII (1923).

— *Sobre un ejemplar mimético de deformación craneana.* An. Mus. Ciencias Nat. « Bernardino Rivadavia », t. XXXVII (1931-33).

Kellock, W. L. y Col., *Variation of minor non metrical cranial variations in australian aborigines.* Am. J. Phys. Anthrop., v. 32 : 409 (1970).

Macedo, C. M., *La deformación artificial del cráneo en el antiguo Perú.* Proc. 2.-pan. amer. scient. congress 1915, v. 1 (1917).

— *Variaciones del lambda en los cráneos peruanos.* Proc. 2.-pan. amer. scient. congress 1915, v. 1 (1917).

Marcellino, A. J., *Estudio osteológico y osteopatológico del esqueleto de Río Chaquiago (prov. de Catamarca).* Univ. Nac. Córdoba, Inst. Antrop., XXIX (1969).

Marelli, C., *Observaciones referentes a los huesos supernumerarios del cráneo cerebral.* Physis, t. I, N° 5 : 278 (1913).

— *Otros datos acerca de los huesos fontanelarios y suturales.* Physis, t. I, N° 6 : 370 (1914).

Marimó, F., *Sulle ossa interparietali e preinterparietali nel cranio umano.* Archivio per la Antropologia e la Etnologia, v. XVIII (1888).

Matthews, W., *Human bones in the Hemenway collection.* Memoirs National Academy of Sciences, v. 1, N° 7 (1890).

Ossenberg, N., *The influence of artificial cranial deformation on discontinuous morphological traits.* Am. J. Phys. Anthrop., v. 33, N° 3 (1970).

Pucciarelli, H. M., *Variaciones craneanas en grupos raciales aborígenes de la República Argentina.* Tesis. Univ. Nac. La Plata. Fac. Ciencias Nat. y Museo (1971).

Ranke, J., *Beiträge zur anthropologie und uhrgesechichte bayerns.* Rev. d'Anthrop., s. II, t. V : 726 (1882).

Sauter, M. R., *A propòs de l'architecture de l'oocipital.* L'Anthropologie, v. 50 : 469 (1941-46).

Scott, J. H., *The cranial base.* Am. J. Phys. Anthrop., v. 16 : 319 (1958).

Siegel, S., *Non parametric statistics.* Mc Graw Hill (1956).

Sullivan, L. R., *The frecuency and distribution of some anatomical variations in american crania.* Anthrop. Papers. Mus. Nat. Hist., 23 : 231 (1922).

Ten Kate, H., *Ancient habitants de la region Calchaquie.* Rev. Mus. La Plata, sec. Antrop., t. 1 (1896).

Testut, L., *Tratado de anatomía humana,* t. I (1849).

Torgersen, J., *The developmental genetics and evolutionary meaning of the metopic suture.* Am. J. Phys. Anthrop., 9 : 103 (1951).

— *Hereditary factors in the sutural paterns of the skull.* Acta Radiologica, 36 : 374 (1951).

— *Genetics dinamic of the human evolution.* Actes IV congr. int. Sci. Anthrop. Etnol. Vienne, 1952, t. I, Anthropologica (1954).

Torres, L. M., *Los primitivos habitantes del delta del Paraná.* Univ. Nac. de La Plata. Bibl. Cent., t. VI (1911).

Verneau, R., *Ancients Patagons.* Mónaco (1903).

Vram, U. G., *Crani di Calchaqui.* Atti Soc. Romana di Antrop., v. 10, fasc. I-II-III (1904).

Young, R. W., *The influence of the cranial contents on postnatal growth of the skull in the rat.* Am. J. Anat., v. 105 : 383 (1959).

LAS PTERIDOFITAS Y EL EPIFITISMO EN EL DEPARTAMENTO DEL CHOCO (COLOMBIA)[1]

Por ELIAS R. DE LA SOTA[2]

ABSTRACT

This paper represents the preliminary results from the botanic exploration to the Chocó Department, Colombia, made during the winter of 1971 (January-April). The author analyses the systematic composition and structure of the fern epiphytic communities in several selected localities of the Chocó. He confrontes these informations with others which caracterize the neighbouring areas (Andes, Panamá-Costa Rica). Three floristic complexes are present in the Chocó fern-flora: andean, chocoan and panamenian-costarican. The andean elements appear in the highest part of the Baudó Mountains (Alto del Buey) and they come dawn to the Chocó lowland from the western slopes of the Andes. The author adds informations on the altitudinal distribution, structure of the fern epiphytic populations in disturbed forest and gallery forests and geographic-climatic data on the area in general. Maps and diagrams are also given.

1. INTRODUCCION

En los meses de enero a abril de 1971, el Dr. David B. Lellinger (Division of Ferns, U. S. National Museum, Smithsonian Institution, Washington, D. C.) y el autor del presente trabajo, realizaron una exploración botánica a la región del Chocó, en Colombia.

[1] Resultados parciales de una exploración botánica al Departamento del Cochó, Colombia, auspiciada por Smithsonian Institution, Washington, D. C. y el Museo de La Plata y, que fue financiada por National Geographic Society, Smithsonian Research Foundation y Comisión de Investigación Científica de la Provincia de Buenos Aires.

[2] Facultad de Ciencias Naturales y Museo de La Plata; investigador contratado, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Buenos Aires.

El trabajo de campo se llevó a cabo durante los meses arriba citados, ya que los mismos corresponden al "verano" o estación relativamente seca en Colombia.

Se recorrieron áreas previamente seleccionadas por su representatividad y posibilidades de acceso, con el objeto de efectuar observaciones y coleccionar material de Pteridofitas del Chocó, región muy poco conocida desde el punto de vista botánico. En total se visitaron 41 localidades y se herborizaron 961 números, en su mayor parte helechos. Estas colecciones se hallan depositadas en las siguientes instituciones:

—Departamento de Botánica, Smithsonian Institution, Washington, D. C.

—Departamento de Botánica, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, La Plata.

—Instituto de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D. E.

Las finalidades que persigue este proyecto conjunto (Smithsonian Institution y Museo de La Plata) son: dar a conocer la composición de la flora pteridofítica del Chocó y establecer, en base del inventario sistemático, su estructura y relaciones con otros complejos florísticos vecinos (Andes tropicales, área del Caribe, área de Costa Rica - Panamá).

Sin ninguna duda, la flora del Chocó es la menos conocida de todas ellas y su posición geográfica es clave para comprender en conjunto la historia y naturaleza de la flora de Pteridofitas de esta importante porción de América tropical.

Paralelamente con la herborización y posterior análisis sistemático, uno de nosotros (E. R. de la Sota) efectuó observaciones en las comunidades epifíticas, con particular énfasis en las Pteridofitas, con el objeto de comparar sus resultados con otros anteriormente obtenidos en Costa Rica (E. R. de la Sota, 1972).

Durante el desarrollo de este tema se usaron las siguientes fuentes informativas (locales):

—Instituto Geográfico "Agustín Codazzi", Bogotá, D. E.

—Instituto de Desarrollo de los Recursos Naturales Renovables (I.N.D.E.R.E.N.A.).

—Banco de Datos del D.A.N.E., Bogotá, D. E.

—Corporación Nacional para el Desarrollo del Chocó, Bogotá, D. E.

—Servicio de Hidrología y Meteorología del Ministerio de Agricultura, Bogotá, D. E.

Cabe mencionar que ciertos conocimientos básicos del área (cartografía, topografía, suelos, clima, etc.), han sido fuertemente estimulados a raíz de programas de envergadura internacional (trazado de la carretera panamericana a través del llamado "tapón del Darién" y proyecto de un canal transoceánico, usando las hoyas de los ríos Atrato y San Juan).

Nos es grato hacer público el agradecimiento a las instituciones o personas que, de diversas maneras y con generosidad y eficacia, han permitido la concreción de este proyecto.

Muy especialmente expresamos nuestro reconocimiento a: National Geographic Society, Smithsonian Research Foundation y Comisión de Investigación Científica de la Provincia de Buenos Aires, que financiaron en su totalidad la exploración y además a: Embajada de los EE. UU. en Bogotá y Consulado en Medellín; Instituto de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D. E. (Prof. Srta. María T. Murillo, Dr. Jesús Idrobo); Jardín Botánico Municipal "Celestino Mutis", Bogotá, D.E. (Dr. Pérez Arbeláez, Srta. Teresa Arango B.); Departamento de Biología de la Universidad de Antioquía, Medellín (Dr. Djaja D. Soejarto); Instituto de Desarrollo de los Recursos Naturales Renovables, en Bogotá, D.E., Medellín, Turbo, Teresita, San José del Palmar (Ings. J. Rodrigo Córdoba G., Luis Alberto Ramírez y Joaquín Alvarez); Corporación Nacional para el Desarrollo del Chocó, Bogotá, D.E. (Dr. Germán Herrera C.); Banco de Datos, Departamento Administrativo Nacional de Estadística, Bogotá, D.E. (Dr. Mario E. Romero F.); Servicio de Hidrología y Meteorología del Ministerio de Agricultura, Bogotá; Compañía Maderera "Madurex", en Bocas del Atrato y Boca del Nercua; y muy particularmente al excelente compañero de viaje, Dr. David B. Lellinger, por sus valiosas sugerencias y la lectura crítica de este manuscrito, y a los señores Hermano Daniel (Colegio San José, Medellín), Gustavo Mead (Medellín), Fernando Hincapié (Medellín), Diego Zapata (Bahía Solano), Reinerio Palacios y Genaro Sanclemente (El Valle).

2. PARTE GENERAL

Previo al estudio de la flora epifítica, se brindará una escueta información sobre diversos tópicos, necesarios para la ubicación y comprensión de los datos que se analizarán más adelante.

2.1. *Posición, superficie y límites* (fig. 7).

El Departamento del Chocó, con 47.000 km^2, se encuentra ubicado en la esquina noroeste de Colombia. Sus límites naturales y políticos son los siguientes: al oeste el Océano Pacífico, al norte la frontera con Panamá (Serranía de Darién y otras) y el Mar Caribe (Golfo de Urabá), al este (de norte a sur) el río Atrato y los departamentos de Antioquía, Risaralda y del Valle y al sur, este último departamento. Como se puede apreciar, el Chocó como área natural, rebasa sus límites arbitrarios en su porción septentrional (margen derecha del Río Atrato).

2.2. *Población y vías de comunicación*

El Chocó cuenta con alrededor de 250.000 habitantes, de los cuales el 95 % son negros o mulatos y el resto, europeos, mestizos e indios (baudóes, chocóes). Los núcleos urbanos son relativamente numerosos, pero pequeños y prácticamente aislados entre sí y del resto del país. Las principales ciudades se ubican en el medio-alto Atrato (Quibdó), San Juan superior (Istmina, Condoto, Andagoya), laderas andinas (Carmen de Atrato, San José del Palmar) y Golfo de Urabá (Acandí). La capital del departamento es Quibdó, con cerca de 45.000 habitantes.

Las vías de comunicación son casi exclusivamente fluviales (ríos Atrato y San Juan y ciertos afluentes) y aéreas. Quibdó, Condoto, Bahía Solano, Acandí, Santa María y Unguía, tienen servicios regulares de avionetas y a veces de DC-3. La costa pacífica está conectada irregularmente con Buenaventura y a través del Golfo de Urabá, se establece contacto con Turbo y Cartagena.

En todo el departamento el aislamiento terrestre es notable. Los caminos son escasos, breves, precarios y frecuentemente se interrumpen o destruyen por derrumbes o crecientes. Cabe mencionar la carretera que une Medellín con Quibdó, la que va de Quibdó hacia el sur hasta Istmina, los caminos andinos de penetración

(por San José del Palmar) y los pocos y breves tramos de la proyectada y tan esperada ruta panamericana (Bahía Solano - El Valle, Las Animas - Río San Pablo, Las Animas - Tadó).

2.3. *Recursos económicos*

Los actuales recursos del departamento se pueden sintetizar en los siguientes rublos:

a) Yacimientos de platino y oro en el medio-alto San Juan.

b) Explotación forestal no planificada en la cuenta del Atrato, Serranía de Darién, vertientes andinas y en general en todo el departamento (madera, carbón, producción de áreas de pastoreo).

c) Agricultura en pequeña escala y rudimentaria, en la costa del Pacífico, costa del Golfo de Urabá, base de Loma del Cuchillo, laderas andinas. Los principales cultivos son: arroz, plátanos, caña de azúcar, maíz, frutos tropicales (bananos, papayas, cocos, chonta-duros, fruto del pan, etc.), cafetales (a media altura en los Andes), papa (en niveles más frescos).

d) Pesca en escala reducida en el Pacífico y Golfo de Urabá (atún, sierra, róbalo, corvina, etc.).

e) Animales de granja en escala doméstica (aves de corral, cerdos.

f) Ganadería en contados lugares (Sautatá, Darién, vertientes andinas).

2.4. *Localidades visitadas* (fig. 7).

Durante nuestra permanencia en Colombia y usando como base la ciudad de Medellín, se exploraron las siguientes áreas:

a) Costa del Pacífico y Serranía de Baudó.

b) Parte medio-superior de la cuensa del Río San Juan.

c) Parte inferior a medio-superior de la cuenca del Río Atrato, incluyendo Loma del Cuchillo.

d) Serranía de Darién.

e) Vertientes chocoanas del cordón occidental de la Cordillera de los Andes.

2.5. *Paisaje y suelo*

Físicamente y considerado como un área natural, el Chocó comprende las hoyas de los ríos Atrato y San Juan, comprimidas entre el cordón occidental de los Andes y la Serranía de Baudó.

En esta área se pueden reconocer las siguientes unidades orográficas (fig. 1):

a) Cordón occidental de los Andes: ubicado al naciente y que establece la divisoria de aguas entre las hoyas del Atrato-San Juan y las del Cauca-Sinú. Sus mayores alturas se encuentran en el Cerro Tamaná (4000 m) y Torrá (3670 m). En estas laderas andinas nacen los ríos Atrato y San Juan.

b) Serranías de Darién: conjuntamente con la Cordillera de Quía y de Juradó, constituyen los límites entre Colombia y Panamá. Las máximas alturas se hallan al norte (1400-1500 m), sobre la primera de las nombradas.

c) Loma del Cuchillo: ésta es una serie de serranías bajas (hasta 500 m), ubicadas hacia el norte, entre la cuenca del Río León y la del Tumaradocito (afluente del Atrato), vinculadas geológicamente con los Andes Occidentales.

d) Serranía de Baudó: con diversos nombres (Serranía de los Saltos, Cordillera Los Hermanos), corre paralela a la costa del Pacífico, desde Juradó. Su altura máxima lo constituye el Alto del Buey (1810 m), que es un verdadero nudo. Al sur del mismo, el sistema se abre en dos cordones de serranías bajas y dispersas, que encierran la hoya del Río Baudó. Esta unidad es altamente sísmica.

En el Chocó se pueden establecer las siguientes hoyas hidrográficas (fig. 2):

a) Del Atrato, que arroja sus aguas al Golfo de Urabá.

b) Del San Juan, que vierte sus aguas, por numerosas bocas, en el Pacífico.

c) Del Baudó, comprimida entre los dos cordones meridionales de la Serranía de Baudó y que también lleva sus aguas al Pacífico, un poco más al norte de las bocas del Río San Juan.

d) Del Río León, ubicada entre las últimas estribaciones de los Andes Occidentales y la Loma del Cuchillo y que arroja sus aguas en el Golfo de Urabá.

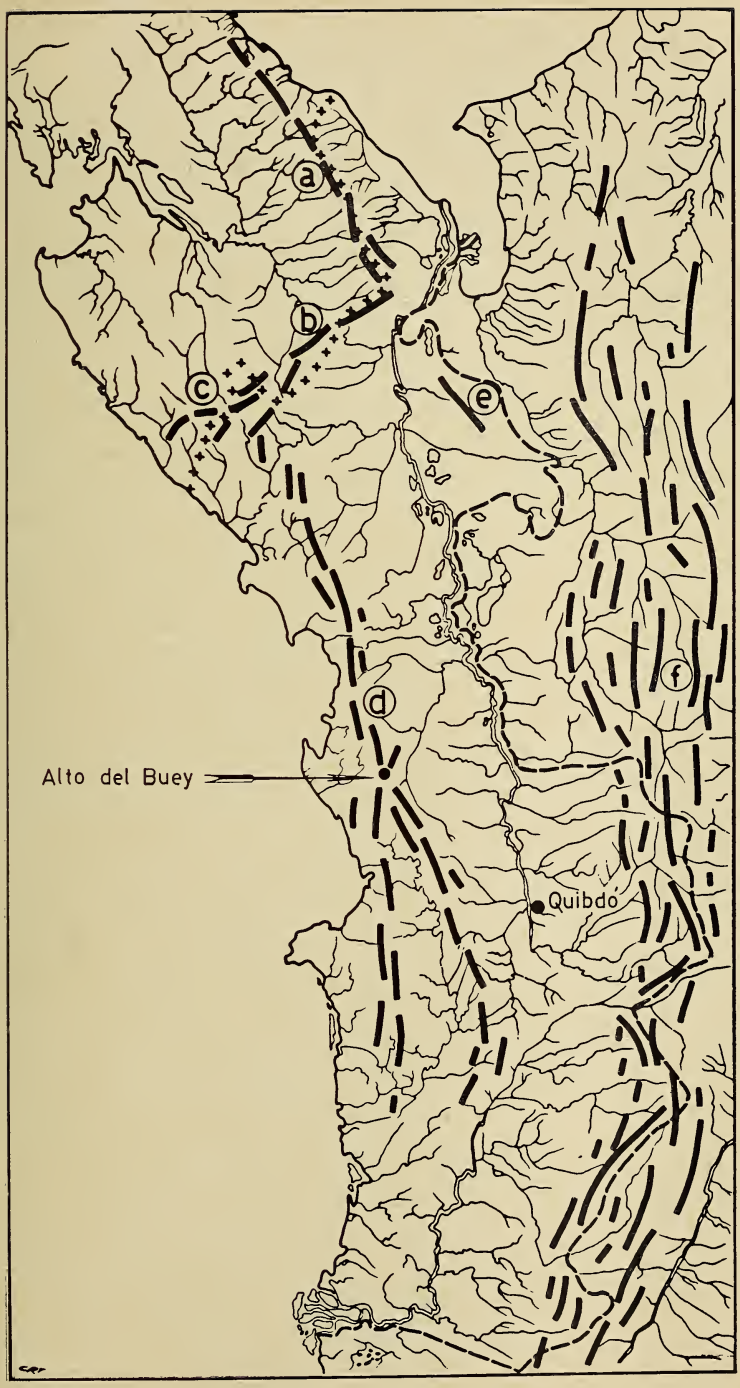


Fig. 1. — Mapa físico del Chocó. mostrando los principales cordones montañosos ; *a*, Serranía de Darién ; *b*, Cerros de Quía ; *c*, Cordillera de Juradó ; *d*, Serranía de Baudó ; *e*, Loma del Cuchillo ; *f*, Cordillera de los Andes (Cordón Occidental).

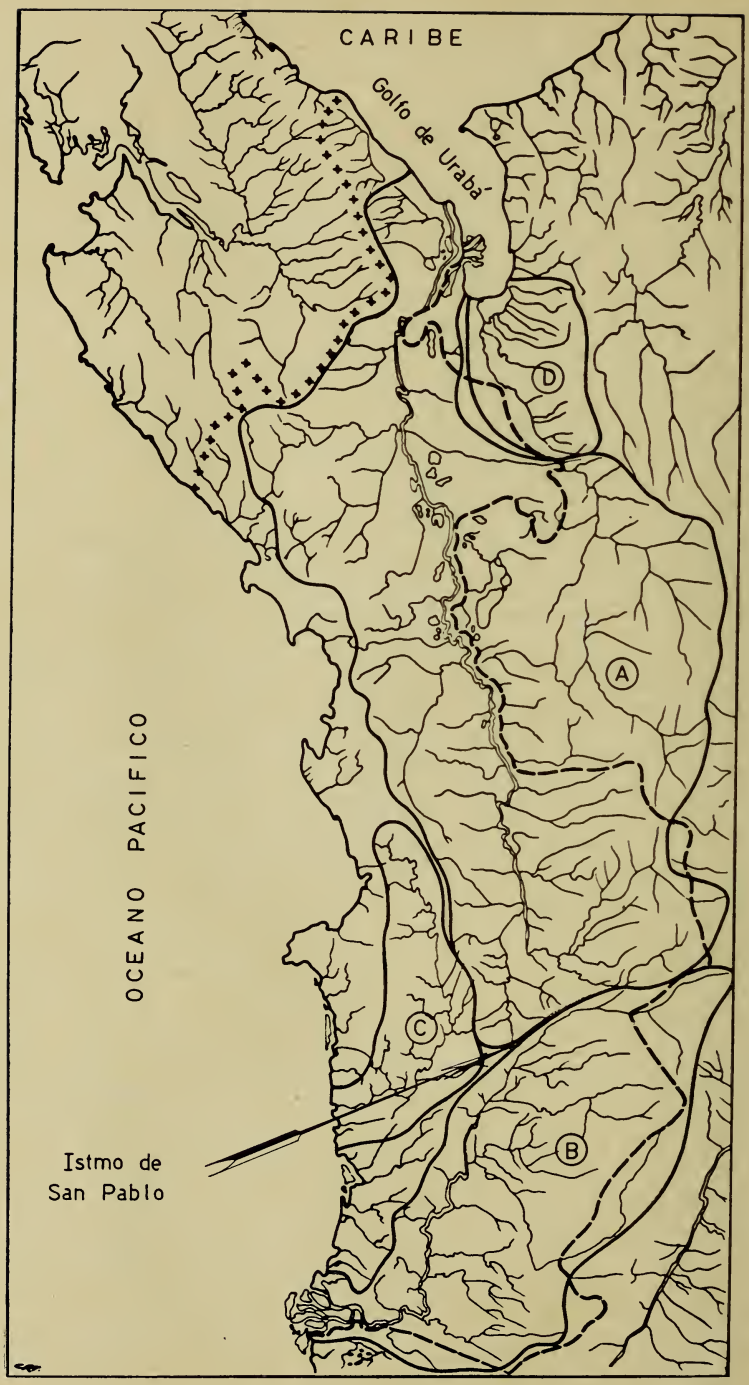


Fig. 2. — Principales hoyas hidrográficas del Chocó : A, cuenca del Atrato ; B, cuenca del San Juan ; C, cuenca del Baudó ; D, cuenca del León

e) De los pequeños ríos de la vertiente del Pacífico, que descienden de la Cordillera de Juradó y Serranía de Baudó.
f) De los pequeños ríos de la vertiente del Caribe, que descienden de la Serranía de Darién.

El llamado Itsmo de San Pablo, con una altura de un poco más de 100 metros, orientado de este a oeste, separa violentamente las hoyas de los ríos Atrato y San Juan, un poco al norte de la ciudad de Itsmina.

Hablando de suelos, el tipo aluvial e hidromórfico, es muy frecuente en la cuenca del Atrato y ocupa una angosta franja a lo largo del Río San Juan. A la llamada llanura con relieve ondulado, corresponden los típicos suelos tropicales, que también se encuentran en la Serranía de Baudó.

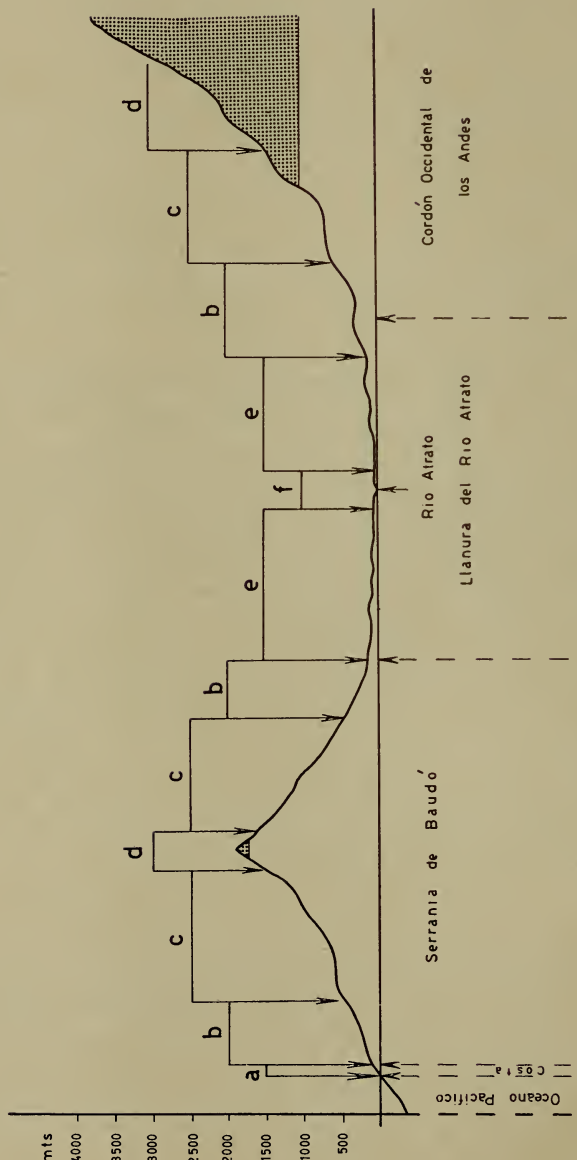
Tomando como base esta información, se pueden establecer las siguientes unidades de paisaje (fig. 3): la cordillera, las serranías, la costa y la llanura fluvial, con sus dos variantes (con relieve cóncavo y con relieve ondulado). La llanura con relieve cóncavo, ofrece las peores condiciones de vida para el hombre; se localiza en el bajo y medio Atrato y en el bajo San Juan y Baudó. En el bajo Atrato, donde este tipo de paisaje presenta su mayor extensión, la pendiente es prácticamente nula, ya que en 100 km de recorrido del río, la diferencia es sólo de 3 metros. Esto, unido al enorme caudal del río y al relieve chato a cóncavo de la región, son factores responsables de las grandes superficies inundadas y la formación de pantanos y ciénagas.

El resto de las hoyas hidrográficas, corresponde a la denominada "Llanura con relieve ondulado", que domina el paisaje chocoano, encerrado entre los Andes y la Serranía de Baudó.

2.6. *Clima*

El clima del Chocó responde, en líneas generales, al tipo tropical húmedo a superhúmedo, con o sin estación seca marcada. Esto sucede en las cuencas del Atrato, Baudó y San Juan a lo largo de las costas. En las partes elevadas de la Serranía de Baudó, Darién y vertientes andinas, como es lógico suponer, las temperaturas disminuyen con el incremento de la altura.

Los datos climáticos sobre el Chocó son escasos, dispersos e incompletos. Solamente Quibdó cuenta con una estación meteorológica más o menos completa (temperaturas, precipitación, humedad



relativa, nubosidad, vientos). En la mayor parte de las localidades restantes, la cantidad de lluvia es el único dato disponible. Desgraciadamente, en la casi totalidad de los casos, la información pluviométrica es muy reciente (a partir de 1968-69) o interrumpida. El registro más antiguo y continuo es el suministrado por el Aeropuerto de Quibdó (1915-1971).

2.6.1. *Temperaturas*

La media anual en las partes bajas (por ejemplo Quibdó, Acandí, Bahía Solano) es de 26°5 C, con máximas absolutas de 36° y mínimas de 15-18°. La oscilación térmica a lo largo del año es prácticamente nula.

2.6.2. *Nubosidad*

En general es elevada en los hoyas fluviales (Quibdó, media 6,5-7,3 octavos, máxima 7,8-8, mínima 4,3-6,5) y menor en la costa del Pacífico.

2.6.3. *Humedad relativa*

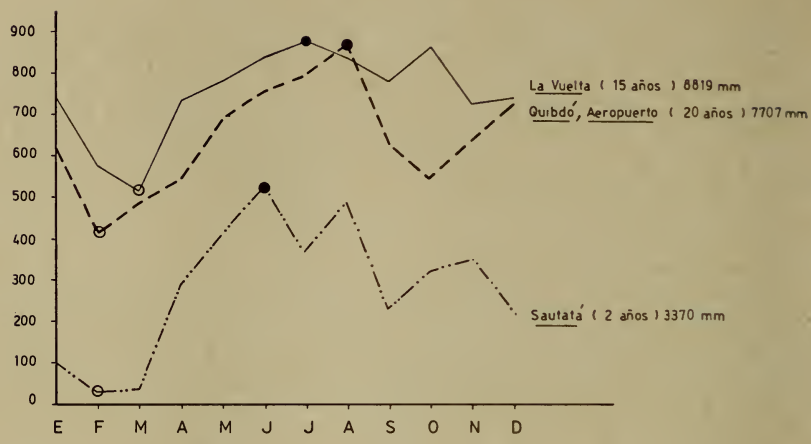
Es constantemente alta a lo largo del año, con los siguientes valores para Quibdó: media 83-88 % mínima absoluta 46 %.

2.6.4. *Lluvias*

La región del Chocó es muy lluviosa y algunas localidades brindan valores topes mundiales (figs. 4 y 5).

a) *Precipitación anual:* Las cantidades límites observadas, oscilan entre 2174 mm (Carmen de Atrato) y 12167 mm (Tutunendo). A continuación se da una lista de las localidades con sus precipitaciones máximas y mínimas registradas:

	mm
Acandí	3125-3950
Andagoya	5522-8656
Bellavista	4699-6112
Carmen de Atrato	2174-2693
Cértegui	8680-9487
Domingodó	3044-4659
El Piñón	6003-11316
El Sinaí	6311-6658



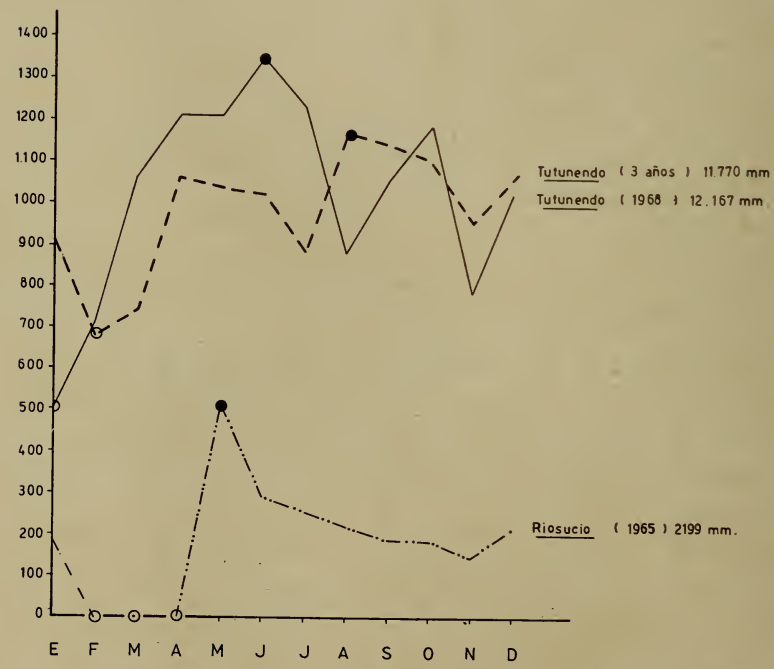
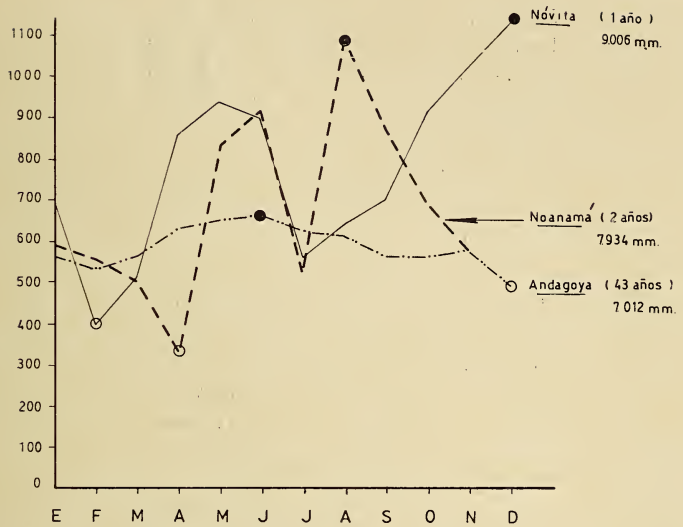


Fig. 4. — Gráficos de distribución anual de lluvias en localidades del Chocó; en el eje horizontal los meses (de enero a diciembre); en el eje vertical las precipitaciones en milímetros; los círculos en blanco corresponden al mes o meses más secos de cada localidad y los círculos rellenos, a los más húmedos.



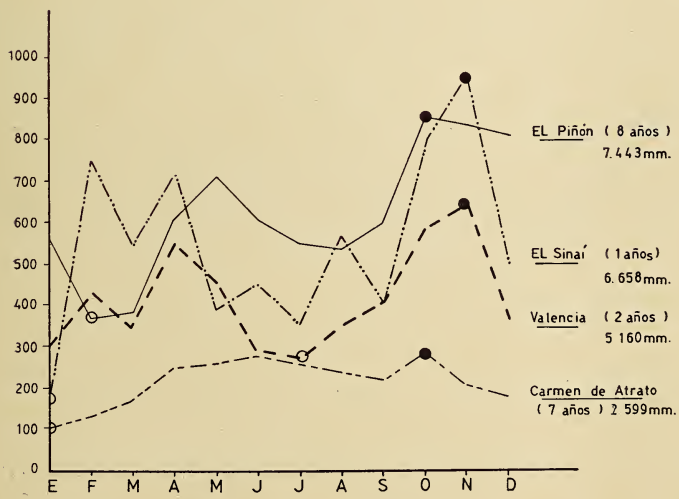


Fig. 5. — Gráficos de distribución anual de lluvias en localidades del Chocó. Las indicaciones como en la figura 3

	mm
Istmina	6728-8847
La Vuelta	7758-11103
La Loma	5194-7507
Malaguita	7040-7830
Noanamá	6775-9093
Nóvita	9006
Opogodó	6360-7689
Palestina	7563
Pie de Pató	9773-10597
Quibdó	8120-9576
Riosucio	2199-4694
Quibdó (aeropuerto)	4793-10289
Sautatá	2759-4316
Tagachi	5935-7835
Tutunendo	11071-12167
Valencia	4697-5354

b) *Distribución territorial:* La zona más lluviosa (8000 - 11000 milímetros) se ubica en la separación de las hoyas de los ríos Atrato y San Juan, desplazándose un poco hacia el cuenca del Baudó, o sea en el centro geográfico del Chocó. Estos valores disminuyen lentamente hacia la costa del Pacífico (6000 - 7500 mm) y hacia la divisoria de aguas del cordón occidental de los Andes (1000 mm), incrementándose de nuevo en la serranía de Darién (4000 - 6000 mm).

Estos valores son más o menos constantes a lo largo del Río San Juan (5000-8000), pero sufren notables cambios en estaciones ubicadas en el recorrido del Atrato (3300-11700 mm), como se puede apreciar en el siguiente cuadro:

Cuenca del Atrato			Cuenca de San Juan		
Localidad	Alturas	Lluvias	Localidad	Alturas	Lluvias
Sautatá	5 m	3370 mm	Malaguita	6 m	7435 mm
Riosucio	3	3670	Palestina	10	7563
Domingodó	10	3821	Noanamá	18	7934
Bellavista	15	5559	Andagoya	35	7812
Tagachi	20	6875	Istmina	47	7560
Quibdó	43	8558	Valencia	470	5160
Tutunendo	50	11770			
La Vuelta	150	9000			
El Piñón	718	7443			
Carmen de Atrato	1100	2599			

Como se puede apreciar, los valores anuales se incrementan desde la boca del Atrato hasta su curso superior y después comienzan a disminuir de nuevo hacia las laderas andinas.

c) *Distribución anual:* El esquema clásico de 2 picos lluviosos, una estación seca marcada ("verano") y otra breve y no tan extrema ("veranillo"), raramente se encuentra como tal en el Chocó.

Los totales anuales de lluvia y su distribución estacional, a veces oscilan dentro de límites muy amplios. El período húmedo no es constante en su ubicación, pero en líneas generales, por su frecuencia se extiende desde mayo a agosto, con su máximo alrededor de julio. El período seco es más constante y va desde enero a marzo, siendo febrero el mes menos lluvioso (fig. 6).

Todos estos datos surgen del análisis de valores promedios, ya que a veces este esquema se halla sustancialmente alterado, con el mes de febrero muy lluvioso y julio relativamente seco.

La presencia de un segundo período seco ("veranillo"), que puede estar ubicado alrededor de setiembre, no se establece con claridad, con excepción de algunas localidades sobre el bajo Atrato, como Sautatá (período seco: enero-marzo; húmedo: mayo-agosto; relativamente seco: setiembre; relativamente húmedo: octubre-diciembre).

La frecuencia de meses húmedos y secos, tomando el conjunto de fuentes informativas del Chocó, se sintetiza en el siguiente cuadro:

Húmedo		Seco	
Meses	Frecuencia	Meses	Frecuencia
Enero	4	Enero	15
Febrero	2	Febrero	37
Marzo	3	Marzo	25
Abril	10	Abril	3
Mayo	11	Mayo	3
Junio	12	Junio	1
Julio	18	Julio	3
Agosto	16	Agosto	1
Setiembre	11	Setiembre	4
Octubre	10	Octubre	6
Noviembre	10	Noviembre	8
Diciembre	9	Diciembre	10

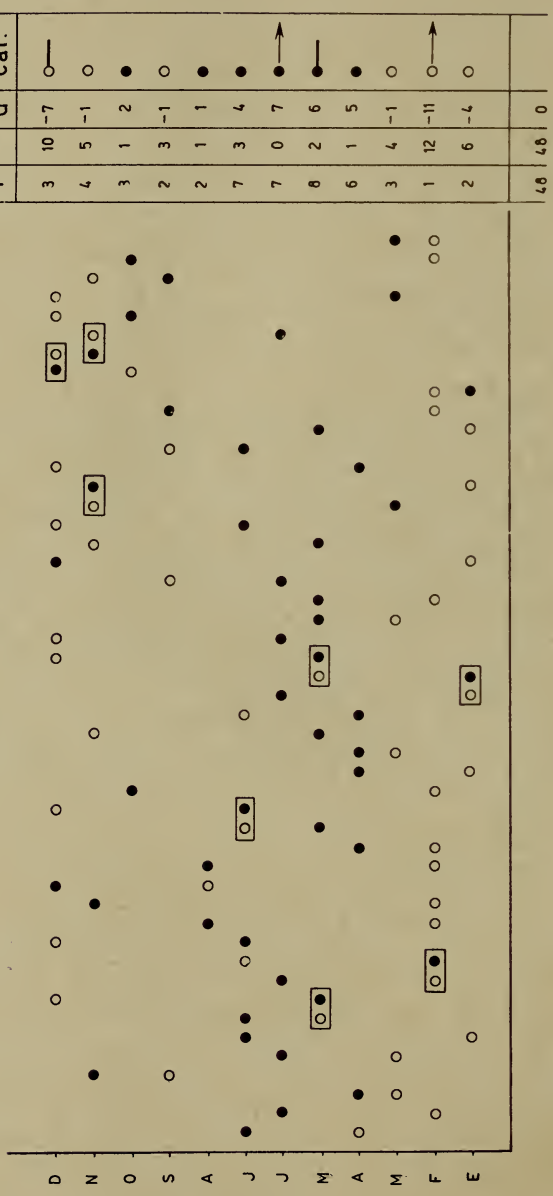


Fig. 6. — Gráfico mostrando la ubicación de los meses de mayor y de menor precipitación para la localidad de Andagoya, construído en base a 48 lecturas anuales. En la vertical, los meses desde enero a diciembre; los círculos blancos corresponden a los meses más secos y los rellenados, a los más húmedos; los rectángulos ubican 2 años consecutivos con una inversión de posición de los meses más secos y húmedos; a la derecha, se totalizan las informaciones para cada mes del año (+, acumulación de meses más lluviosos; —, ídem de meses más secos; *d*, diferencia entre ambos; car., caracterización de los mismos: círculos blancos, meses relativamente más secos, con su frecuencia tope en febrero; círculos rellenos, meses relativamente más lluviosos, con su frecuencia tope en junio).

d) *Distribución diurna:* El máximo de precipitación se presenta entre las 19 y 07 horas y excepcionalmente, entre las 07 y las 13.

e) *Días con lluvias:* Los datos solamente se conocen para Quibdó, donde el número de días con lluvia por año, oscila entre 213 a 312 (8 a 30 días por mes).

En el Chocó, las características sobresalientes de la precipitación son: *sus elevados valores y su gran variación anual y estacional.*

2.7. *Vegetación* (fig. 3).

Usando como base las unidades del paisaje ya establecidas y la información climática, se puede comentar lo siguiente, en lo que se refiere a vegetación original y alterada en esta área de estudio.

En varias oportunidades se ha pretendido atribuir al Chocó una uniformidad en su vegetación, lo cual no es correcto. Se lo incluye, con excepción de las vertientes andinas, en el tipo de *selva tropical pluvial sin estación seca* (con una variante con estación seca hacia el norte del departamento). Pero sin ninguna duda, la distancia al mar, el relieve, la naturaleza de los suelos, la cantidad y distribución de las lluvias, etc., permiten establecer ciertas variantes de ese tipo básico de vegetación, necesarias para comprender la composición y estructura de las comunidades epifíticas de Pterodofitas.

Tomando como punto de partida las unidades de paisaje y con especial referencia a las áreas visitadas, tenemos lo siguiente:

a) *Costa del Pacífico* (desde El Valle a Bahía Solano): Playa de arena oscura con abundante resaca; cocoteros; selva costeña seca; roquedales con vegetación saxícola; bocas y estuarios de los ríos con manglares (cuya penetración continental depende de la intensidad de las mareas); colinas y quebradas con selva de ladera, cima (relativamente secas) y de quebrada. En todos estos ambientes, de reducida extensión, se nota la influencia marina y la alteración de la vegetación original.

b) *Serranía de Baudó:* Con los siguientes pisos altitudinales:

—Pedemontano: selva de quebradas, selva pantanosa de montaña, selvas de ladera y de cima, vegetación de paredones.
—Intermedio (ídem).

—Montano (1500-1800 metros): selva musgosa, con neblinas frecuentes; presencia de elementos andinos en las partes más elevadas (Alto del Buey).

c) *Llanuras fluviales:*

—Con relieve cóncavo: permanente o estacionalmente inundadas; suelos aluviales e hidromórficos.

—Vegetación herbácea: flotante libre, flotante arraigada, palustre, pastizales flotantes. La zonación de estos tipos es característica y constante en el bajo Atrato.

—Vegetación leñosa: selva primaria, de follaje oscuro, permanentemente inundada (*Prioria copaifera, Carapa guianensis, Pterocarpus officinalis*, palmeras); selva secundaria permanentemente inundada (*Cecropia, Inga*). En ambos casos, las aguas son profundas, oscuras, ricas en ácidos húmicos. Además, hay pastizales flotantes, murallas de *Heliconia* y vegetación flotante escasa (*Pistia stratiotes, Salvinia minima, S. sprucei, Limnocharis flava, Ceratopteris, Eichhornia, Hydrocotyle*). En las selvas inundadas, las Bromeliáceas dominan el paisaje epifítico y la mirmecofilia es un fenómeno frecuente. Selva periódicamente inundada. Selva de terreno firme, que responde al tipo de selva tropical pluvial, con o sin estación seca marcada.

—Con relieve ondulalo: en suelos básicamente rojo tropicales o regosoles. Aquí alcanza su máximo desarrollo la selva de llanura y la pedemontana (en las partes más elevadas, con sus variantes en galería, de quebrada, de laderas, de cima). En el Chocó es muy difícil hallar este tipo de selva en su estado prístino, ya que la explotación maderera es intensa y sin planificación.

En ciertos afluentes del Río Atrato (por ejemplo, en el Salaquí), se encuentra un tipo diferente de selva, motivada tal vez por la naturaleza de los suelos (arenosos), menor precipitación y estación seca más marcada. Allí dominan fisionómicamente las especies del género *Ochroma* y se observan elementos arbóreos caducifolios.

d) *Vertientes del cordón occidental de los Andes* (desde la Serranía de los Paraguas hasta La Mansa): aquí también se pueden distinguir los siguientes pisos altitudinales:

—Selva pedemontana: con características chocoanas.

—Selva intermedia o submontana: ecotono entre las floras chocoana y andina.

—Selva montana o nublada: de composición y estructura típicamente andinas.

e) *Serranía de Darién:* con selva pedemontana, intermedia y montana; florísticamente esta área se aleja del complejo chocoano y andino y estaría vinculada con la flora de Panamá - Costa Rica.

En resumen, en la flora del Chocó, en lo que a Pteridofitas se refiere, intervienen 3 complejos: chocoano (propio), andino y panameño-costarricense (con influencia del Caribe). Los elementos andinos reaparecen en las partes más elevadas de la Serranía de Baudó y descienden por las vertientes del cordón occidental de los Andes. Su límite altitudinal sólo se podrá precisar cuando se haya llevado a cabo el análisis sistemático del material coleccionado.

3. PARTE ESPECIAL

3.1. *Tipos morfológicos*

Aquí se sigue el mismo criterio empleado en el estudio de las comunidades epifíticas en Costa Rica (E. R. de la Sota, 1972), reconociéndose los siguientes tipos de epifitos:

a) Holoepifitos (obligados y ocasionales).

b) Hemiepifitos (obligados y ocasionales).

Por razones fisionómicas, también se incluyen en el inventario de las comunidades epifíticas, a los elementos volubles.

3.2. *Ocurrencia sistemática*

En lo que atañe al Chocó, se han encontrado las siguientes familias y géneros de Pteridofitas, integrando la comunidad epifítica:

a) Volubles: *Lygodium, Salpichlaena*

b) Hemiepifitos:

—Obligados: *Polybotrya, Bolbitis, Lomariopsis*

—Ocasionales: *Selaginella, Trichomanes, Campyloneurum Asplenium, Blechnum*

c) Holoepifitos:

—Ocasionales: *Selaginella, Lindsaea, Arachniodes*
—Obligados:

Lycopodiaceae (Lycopodium)
Hymenophyllaceae (Hymenophyllum, Trichomanes)
Vittariaceae (Anetium, Ananthacorus, Hecistopteris, Polytaenium, Vittaria)
Polypodiaceae (Campyloneurum, Dicranoglossum, Microgramma, Niphidium, Pleopeltis, Polypodium)
Grammitidaceae (Cochlidium, Ctenopteris, Grammitis, Xiphopteris)
Davalliaceae (Nephrolepis, Oleandra)
Aspleniaceae (Asplenium)
Aspidiaceae (Peltapteris, Microstaphyla)
Lomariopsidaceae (Elaphoglossum)

3.3. *Censos*

Durante la exploración botánica en el departamento del Chocó, se efectuaron censos para determinar la composición sistemática y estructura de las comunidades epifíticas. Los resultados de los mismos se dan a conocer a continuación, siguiendo el orden dado por el plan de trabajo de campaña.

Censo 1. Chocó, área baja de la Serranía de Baudó, vertiente occidental, trocha a Miniquía, al este de Puerto Mutis, 20-100 metros de altura; selva en galería a lo largo del Arroyo Miniquía, con profusión de Monocotiledóneas de grandes hojas *(Araceae, Cyclanthaceae, Marantaceae, Musaceae, Zingiberaceae)* y selva secundaria pedemontana, sobre laderas, rica en *Palmae*; son frecuentes los árboles con raíces tabulares y zancos (Fig. 8, 1).

Hemiepifitos: 3 (*Campyloneurum* 1, *Polybotrya* 2)
Holoepifitos: 16-17

H*(Hymenophyllaceae)*: 4-5 (*Trichomanes*)
V*(Vittariaceae)*: 2
P*(Polypodiaceae)*: 1
G*(Grammitidaceae)*: 2

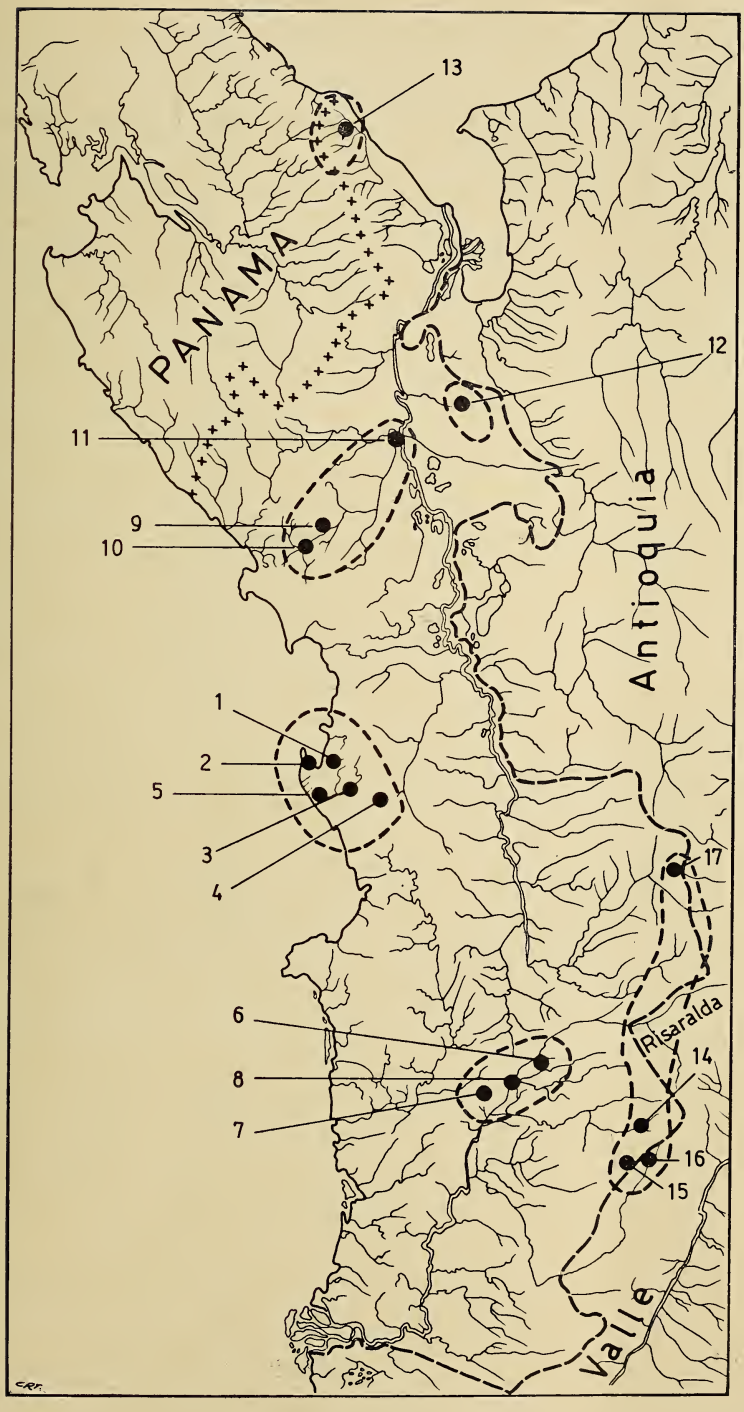


Fig. 7. — Area del Chocó mostrando las localidades visitadas y donde se efectuaron los censos (éstos se encuentran numerados de acuerdo al texto, de 1 a 17)

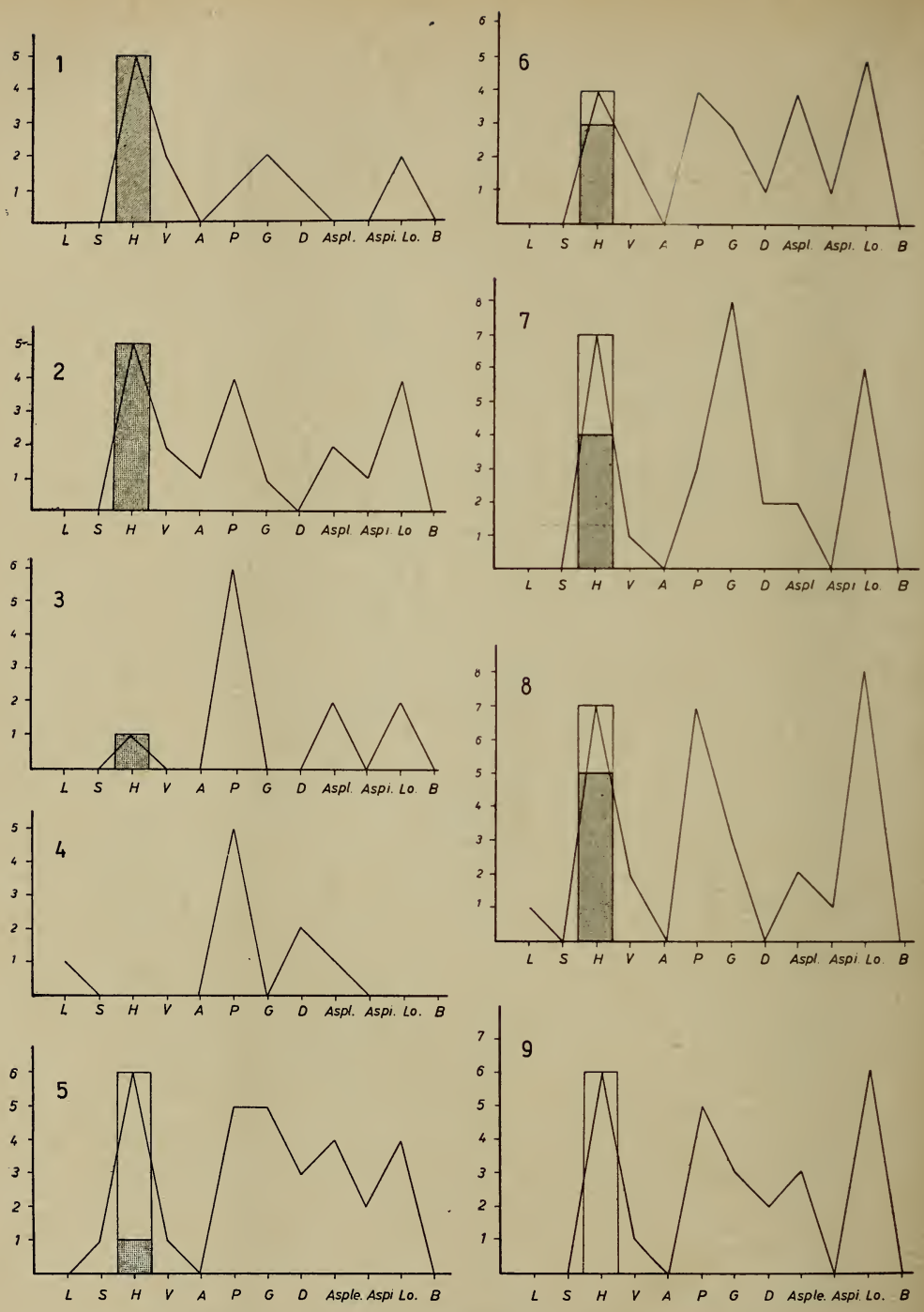


Fig. 8. — Espectros sistemáticos de las comunidades epifíticas de Pteridofitas, correspondientes a los siguientes censos : 1, censo nº *1* ; 2, censo nº *6* ; 3, censo nº *8* ; 4, censo nº *11* ; 5, censo nº *14* ; 6, censo nº *3* ; 7, censo nº *4* ; 8, censo nº *10* ; 9, censo nº *17*. En la escala vertical, número de especies encontradas ; en la escala horizontal, familias representadas (L, *Lycopodiaceae* ; S, *Selaginellaceae* ; H, *Hymenophyllaceae* . V, *Vittariaceae* ; A, *Adiantaceae* ; P, *Polypodiaceae* s. str. ; G, *Grammitidaceae* ; D, *Davalliceae* ; Aspl., *Aspleniaceae* ; Aspi., *Aspidiaceae* ; Lo, *Lomariopsidaceae* ; B, *Blechnaceae* ; las áreas punteadas corresponden al porcentaje de *Trichomanes* en el total de especies de *Hymenophyllaceae*). En todos los casos solamente se consideran los holoepifitos.

D *(Davalliaceae)*: 1
Lo. *(Lomariopsidaceae)*: 2

Características: 30 % de *Hymenophyllaceae,* con total predominio de *Trichomanes*; presencia de hemiepifitos.

Censo 2. Chocó, área de la costa del Pacífico, Punta San Francisco Solano, cerca 10 km noreste de Puerto Mutis; selva secundaria, relativamente seca, con suelo limpio, árboles de talla mediana y abundancia de *Palmae.*

Volubles: 1 (*Salpichlaena*)
Hemiepifitos: 0
Holoepifitos: 13
H: 5 (1 *Hymenophyllum,* 4 *Trichomanes*)
V: 2
P: 1
G: 2
D: 1
Lo.: 2

Características: Cerca de 40 % de *Hymenophyllaceae,* con un casi total predominio de *Trichomanes* y ausencia de hemiepifitos.

Censo 3. Chocó, área de la Serranía de Baudó, Río Mutatá, cerca 3 km arriba de su confluencia con el Río El Valle, 850 metros de altura; selva submontana primaria, en zona pantanosa, entre playa de río y comienzo de ladera empinada; predominio de *Palmae* y Monocotiledóneas de grande hojas, árboles viejos con troncos musgosos (fig. 8, 6).

Hemiepifitos: 4 (*Asplenium, Campyloneurum, Lomariopsis, Polybotrya*).
Holoepifitos: 23-24
H: 4 (1 *Hymenophyllum,* 3 *Trichomanes*).
V: 2
P: 4
G: 3
D: 1
Aspl. *(Aspleniaceae):* 4
Aspi. (Aspidiaceae): 1
Lo.: 4-5

Características: Los grupos dominantes son: *Hymenophyllaceae* (con predominio de *Trichomanes), Polypodiaceae, Asplenium* y *Elaphoglossum*, que en conjunto representan el 70 % del total.

Censo 4. Chocó, área de la Serranía de Baudó, Alto del Buey, 1450 - 1750 metros de altura; selva montana, primaria, musgosa (fig. 8,7).

Hemiepifitos: 8 *(Campyloneurum* 1, *Blechnum* 2, *Polybotrya* 4, *Selaginella* 1)

Holoepifitos: 26-29

H: 6-7 (3 *Hymenophyllum*, 3-4 *Trichomanes*).
V: 1
P: 3
G: 6-8
D: 2
Aspl.: 2
Lo.: 6

Características: Presencia de elementos andinos *(Lophosoria, Blechnum* subgén. *Lomaria*); gran diversidad y riqueza de *Polybotrya;* los grupos dominantes de holoepifitos son: *Hymenophyllaceae* (con equilibrio de *Hymenophyllum* y *Trichomanes*), *Grammitidaceae* y *Elaphoglossum*, representando en conjunto el 70 % del total; pobreza o ausencia de elementos macrotérmicos.

Censo 5. Chocó, área de la costa del Pacífico, colinas y quebradas a 1-1,5 km al noroeste de El Valle, 25-75 metros de altura; selva secundaria relativamente seca.

Volubles: 1 (*Salpichlaena*)

Hemiepifitos: 2 (*Lomariopsis, Selaginella*)

Holoepifitos: 9-10

H: 4-5 (*Trichomanes*)
V: 1
P: 1
D: 1
Lo.: 2

Características: Dominan las *Hymenophyllaceae* (50% del total), con absoluta presencia de *Trichomanes*; flora epifítica pobre.

CENSO 6. Chocó, área de la cuenca del Río San Juan, Mojarras de Tadó, 8,5 km al este de Istmina, 200 metros de altura; selva pedemontana primaria, alterada, con pocos epifilos (fig. 8, 2).

Volubles: 1 (*Salpichlaena*)
Hemiepifitos: 5 (*Lomariopsis* 1, *Polybotrya* 2, *Selaginella* 1, *Trichomanes* 1)
Holoepifitos: 19-20
H: 4-5 (*Trichomanes*)
V: 2
A (*Adiantaceae*) : 1
P: 4
G: 1
Aspl.: 2
Aspi.: 1
Lo.: 4

Características: Dominan las *Hymenophyllaceae (Trichomanes)*, *Polypodiaceae* y *Elaphoglossum*, representando el 70 % del total.

CENSO 7. Chocó, área de la cuenca del Río San Juan, Río El Salto, tributario del Río Suruco, 9 km al oeste de Andagoya, 100 metros de altura, paisaje ondulado; selva pedemontana secundaria, con árboles de talla mediana y troncos delgados, *Zamia* frecuente en las laderas, dominancia de *Palmae* y *Bambusoideae*, en el tope de las colinas.

Hemiepifitos: 2 (*Selaginella, Trichomanes*)
Holoepifitos: 16
H: 4 *(Trichromanes)*
V: 1
A: 1
P: 2
G: 1
D: 1
Aspl.: 1
Aspi.: 2
Lo.: 3

Características: Ausencia de verdaderos hemiepifitos; predominan *Trichomanes* y *Elaphoglossum*, que representan el 40 % del total.

CENSO 8. Chocó, área de la cuenca del Río San Juan, 3,5 km al sudoeste de Andagoya, 60 metros de altura; selva en galería, bien conservada (fig. 8,3).

Volubles: 1 (*Salpichlaena*)
Hemiepifitos: 1 (*Polybotrya*)
Holoepifitos: 11
H: 1 (*Trichomanes*)
P: 6
Aspl.: 2
Lo.: 2

Características: El predominio de *Polypodiaceae* (55 %), la pobreza de *Hymenophyllaceae* y la ausencia de *Vittariaceae*, da la pauta de que se trata de una comunidad expuesta (selva en galería).

CENSO 9. Chocó, área de la cuenca del Río Atrato, Teresita, 0,5 - 2.5 km al norte del campamento de I.N.D.E.R.E.N.A., sobre el Río Truandó, 50-100 metros de altura; selva secundaria pedemontana, bien conservada, sobre suelo notablemente arcilloso, con árboles corpulentos, de 40-45 metros de altura y cerca de 2 metros de diámetro; especies madereras: *Cariniana pyriformis*, *Cedrela* sp. y *Ochroma* sp.

Hemiepifitos: 5 (*Bolbitis*, *Campyloneurum*, *Lomariopsis*, *Polybotrya* 2)
Holoepifitos: 24
S (*Selaginellaceae*) : 2
H: 3 (*Trichomanes*)
V: 4
P: 8
G: 1
D: 1
Aspl.: 4
Lo.: 1

Características: Predominio de *Polypodiaceae* (33 %), *Asplenium* y *Vittariaceae* (16,5 %) ; dominancia total de *Trichomanes* en las *Hymenophyllaceae*.

CENSO 10. Chocó, área de la cuenca del Río Atrato, Alto Truan-

dó, entre campamentos Limón y Bocas del Nercua, Compañía "Madurex", 75-100 metros de altura; selva pedemontana secundaria, con árboles gigantescos, recientemente talados; suelo arcilloso, muy compacto (fig. 8,8).

Volubles: 2 (*Lygodium, Salpichlaena*)
Hemiepifitos: 2 (*Bolbitis, Lomariopsis*)
Holoepifitos: 31
L (*Lycopodiaceae*): 1
H: 7 (2 *Hymenophyllum*, 5 *Trichomanes*)
V: 2
P: 7
G: 3
Aspl.: 2
Aspi.: 1
Lo.: 8

Características: La riqueza de especies se debe a que las colecciones se efectuaron en la totalidad de los ejemplares arbóreos, ya que estaban recientemente tumbados. Predominan las *Hymenophyllaceae* (70 % de *Trichomanes* y 30 % de *Hymenophyllum*), *Polypodiaceae* y *Elaphoglossum*, los que en conjunto representan el 70 % del total.

Censo 11. Chocó, área del Río Atrato, bajo Río Truandó, cerca de Riosucio, 4 metros de altura; selva pantanosa de *Prioria copaifera, Carapa, guianensis, Pterocarpus officinalis* y *Palmae*; partes alteradas con dominancia de *Inga* sp., *Cecropia* sp. y murallones externos de *Heliconia*. Epifitos dominantes: *Bromeliaceae* cisternas y colgantes (*Tillandsia usneoides*), *Cactaceae* péndulas, (*Pfeiffera* sp., *Rhipsalis* sp.), *Araceae* y *Orchidaceae*. Las aguas son tranquilas, profundas, oscuras, un poco malolientes, con alto porcentaje de ácidos húmicos. Vegetación flotante escasa o nula; en los lugares abiertos y con pastizal flotante, grandes poblaciones de *Pistia stratiotes, Limnocharis flava, Eichhornia* sp., *Hydrocotyle* sp., en los "tapones" de troncos en los "caños" (canales de navegación que atraviesan el área pantanosa), *Azolla* sp., *Ceratopteris* sp., *Salvinia minima, S. sprucei* (ejemplares pequeños, estériles, sin constituir grandes poblaciones) (fig. 8,4).

Hemiepifitos: 0

Holoepifitos: 9
L: 1
P: 5
D: 2
Aspl.: 1

Características: Como en las selvas en galería, dominan las *Polypodiaceae* (50 % y más) y lógicamente faltan los hemiepifitos, ya que el suelo se halla totalmente sumergido.

CENSO 12. Chocó, Loma del Cuchillo, 150-450 metros de altura; laderas y filo; selva pedemontana, secundaria, bien conservada, suelo con abundante hojarasca. follaje de hojas medianas, semicoriáceas y con pocos epifilos o limpias.

Volubles: 2 (*Lygodium, Salpichlaena*)
Hemiepifito: 5 (*Bolbitis, Lomariopsis, Polybotrya cervina, Polybotrya, Trichomanes*)
Holoepifitos: 9
H: 3 (1 *Hymenophyllum*, 2 *Trichomanes*)
P: 3
Lo.: 3

Características: Flora epifítica muy pobre y relación muy estrecha entre hemi y holoepifitos. Posiblemente el período seco es marcado y prolongado en esta área.

CENSO 13. Chocó, base de la Serranía de Darién, cerca de Acandí, a lo largo del Río Monomacho, 150 metros de altura; barrancos húmedos y selva pedemontana secundaria, más o menos conservada.

Volubles: 1 (1 *Salpichlaena*)
Hemiepifitos: 4 (*Bolbitis, Lomariopsis, Polybotrya cervina, Polybotrya*)
Holoepifitos: 13-14
H: 3 (*Trichomanes*)
P: 8
Aspl.: 2-3

Características: Dominan las *Polypodiaceae*, ya que se trata de una selva en galería y dentro de las *Hymenophyllaceae*, hay un total predominio de *Trichomanes*.

CENSO 14. Chocó, área andina, San José del Palmar, 2 km al este de la población, laderas y filo, 1550-1650 metros de altura; selva montana, secundaria, musgosa, alterada, con suelo esponjoso (fig. 8,5).

Volubles: 1 (*Salpichlaena*)
Hemiepifitos: 3 (*Blechnum, Polybotrya* 2)
Holoepifitos: 31
S: 1
H: 6 (5 *Hymenophyllum,* 1 *Trichomanes*)
V: 1
P: 5
G: 5
D: 3
Aspl.: 4
Aspi.: 2
Lo.: 4

Características: La composición de la comunidad epifítica ya responde al tipo andino. Dominan las *Hymenophyllaceae (Hymenophyllum* en su mayor parte), *Polypodiaceae, Grammitidaceae, Asplenium* y *Elaphoglossum,* los que representan casi el 80 % del total; desaparecen los elementos macrotérmicos y aparecen géneros andinos *(Lophosoria, Blechnum subgén. Lomaria).*

CENSO 15. Departamento del Valle, área andina, Serranía de los Paraguas, Finca La Pradera, sobre la trocha que va desde El Cairo hasta Río Blanco (Chocó), 1150-2200 metros de altura; selva montana secundaria, alterada, rica en helechos arborescentes, con suelo esponjoso.

Hemiepifitos: 3 (*Blechnum, Polybotrya* 2)
Holoepifitos: 16
H: 2 (*Hymenophyllum*)
P: 5
G: 2
Aspl.: 3
Lo.: 4

Características: Composición y estructura de tipo andino; dominan las *Polypodiaceae, Asplenium* y *Elaphoglossum,* los que representan el 75% del total.

CENSO 16. Chocó - El Valle, área andina, a ambos lados del filo de la Serranía de los Paraguay, a lo largo de la trocha que va desde El Cairo hasta Río Blanco, 2200-2250 metros de altura; selva montana, secundaria, alterada, musgosa, con muchos helechos arborescentes y suelo esponjoso.

Hemiepifitos: 2 (*Blechnum, Polybotrya*)
Holoepifitos: 25
H: 3 (*Hymenophyllum*)
P: 8
G: 5
Aspl.: 3
Lo.: 6

Características: Composición y estructura típicamente andinas; dominan las *Polypodiaceae, Elaphoglossum* y *Grammitidaceae,* los que representan el 75 % del total.

CENSO 17. Chocó, área andina, cordón ocidental de los Andes, carretera Medellín-Quibdó, entre La Mansa y El Siete, filo a 2200 metros de altura; selva montana musgosa, secundaria y muy alterada, con profusión de *Palmae, Bambusoideae* y helechos arborescentes (fig. 8,9).

Volubles: 1 (*Salpichlaena*)
Hemiepifitos: 1 (*Polybotrya*)
Holoepifitos: 26
H: 6 (*Hymenophyllum*)
V: 1
P: 5
G: 3
D: 2
Aspl. 3
Lo.: 6

Características: Composición y estructura de tipo andino; dominan las *Hymenophyllaceae (Hymenophyllum), Elaphoglossum* y *Polypodiaceae,* los que representan el 61 % del total.

3.4. *La comunidad epifítica en las áreas alteradas*

Como ya se había comentado anteriormente, en el Chocó es muy difícil encontrar ejemplos de comunidades no alteradas por el hombre (tala, agricultura, pastoreo, etc.). Por ello, resulta de sumo interés dar a conocer cómo es la estructura y composición en estas áreas, ya que las mismas representan la mayor parte del departamento y ejemplifican la casi totalidad de las localidades visitadas.

Como es lógico suponer, en las selvas de baja altura (de llanura y pedemontana), la flora espifítica, en lo que a Pteridofitas se refiere, se empobrece sensiblemente cuando la comunidad se altera. Desaparecen los grupos que son sensibles a la desecación y que no tienen dispositivos adecuados para evitar la la evaporación intensa (estacional o diaria) o almacenar agua (por ejemplo, *Lycopodium, Vittariaceae, Hymenophyllaceae*) y se incrementan los grupos más resistentes y ubicuistas (*Polypodiaceae*). Por tal razón, en los espectros sistemáticos de localidades alteradas, prevalece la última familia.

Algo similar sucede en las selvas en galería, aunque no se hallen mayormente alteradas, ya que este tipo de comunidad se puede considerar "permanentemente expuesta de un lado" y el correspondiente espectro acusa las mismas características del caso anterior.

En las comunidades de altura (particularmente en las selvas montanas, musgosas), se observa una inversión del fenómeno, presentándose la mayor riqueza y diversidad de helechos epifíticos en áreas discretamente alteradas.

A primera vista ello parece incomprensible, pero resulta lógico después de analizar las condiciones ambientales de ese tipo de comunidad. En las selvas montanas el factor limitante es la luz, cuya intensidad se agrava frente al hecho de neblinas frecuentes a permanentes. En los ambientes parcialmente talados, la luz penetra con mayor facilidad y en este tipo de exposición no se corre el riesgo de desecación, ya que la nubosidad es alta y las temperaturas bajas. Por ello es posible encontrar árboles aislados en los pastizales de montaña, soportando una nutrida población de epifitos, aún con presencia de grupos muy delicados (*Hymenophyllaceae, Grammitidaceae).*

Sin ninguna duda, un cuidadoso estudio de las poblaciones epifíticas, conociendo las exigencias ecológicas de sus componentes, puede ser un elemento de gran valor para establecer el grado de

alteración de la comunidad forestal. Todo ello se encuentra en sus principios, especialmente en las comarcas tropicales donde aún el conocimiento de la flora es por demás incompleto.

4. CONCLUSIONES

En base a lo anterioremnte expuesto y analizado, se pueden extraer las siguientes conclusiones parciales sobre las comunidades epifíticas de Pteridofitas en el Departamento del Chocó, con la salvedad que estos resultados quedan sujetos a los que deriven de los estudios que sobre la sistemática de este grupo se están llevando a cabo (D. B. Lellinger y colaboradores):

a) El área del Chocó, con exclusión de la Serranías de Darién, partes elevadas de la Serranía de Baudó y las vertientes andinas por arriba de un cierto límite (aún no establecido, ya que falta el análisis sistemático a nivel específico), exhibe caracteres muy propios que lo hacen distinguible de otras, pertenecientes a los complejos florísticos vecinos (área andina y área panameño-costarricence).

b) Teniendo en cuenta estos puntos de vista, en la composición de la flora epifítica de Pteridofitas en el Departamento del Cochó intervienen elementos "chocoanos", "andinos" y "panameño-costarricenses".

c) La flora epifítica "chocoana" es relativamente pobre en lo que se refiere a Pteridofitas, si se compara con la "andina" o la analizada para Costa Rica (E. R. de la Sota, 1972).

d) El "complejo andino", que desciende por las vertientes occidentales hacia el Chocó y reaparece en las partes elevadas de la Serranía de Baudó (Alto del Buey), se caracteriza por la dominancia de ciertos grupos: *Hymenophyllaceae* (100 % de *Hymenophyllum*), *Grammitidaceae* y *Elaphoglossum*. Otros grupos considerados macrotérmicos, como las *Vittariaceae*, *Trichomanes* y ciertas *Polypodiaceae* (*Campyloneurum*, *Microgramma*), disminuyen o desaparecen.

e) En el "complejo chocoano", predominan las *Hymenophyllaceae* (100-50 % *Trichomanes*) y están presentes los grupos macrotérmicos.

f) En las partes elevadas de la Serranía de Baudó, se repite aparentemente la estructura andina; los grupos dominantes son: *Hymenophyllaceae* (con equilibrio de *Hymenophyllum* y *Trichomanes*), *Grammitidaceae* y *Elaphoglossum*, notándose además, una gran riqueza de hemiepifitos (*Polybotrya*).

g) En líneas generales, con el incremento de la altura, sea en la Serranía de Baudó o en el cordón occidental de los Andes, acontece lo siguiente: grupos que disminuyen o desaparecen (*Trichomanes, Vittariaceae, Campylonerum, Microgramma*); grupos que aparecen o se incrementan (*Hymenophyllum, Grammitidaceae, Elaphoglossum*).

b) En el área del Chocó llama la atención la presencia constante de hemiepifitos, que a veces llegan a alcanzar los mismos valores numéricos que los holoepifitos y que raramente faltan (en selvas inundadas).

Todo lo expuesto nos lleva a la conclusión general que la mayor parte de la superficie del Chocó, presenta una selva de tierras bajas, caliente y húmeda, con precipitaciones, aunque a veces muy elevadas, notablemente irregulares en sus totales anuales y distribución. Tal vez todo ello conforma un ambiente peculiar que no es lo ideal para el desarrollo de una rica flora epifítica, en lo que a Pteridofitas concierne.

5. BIBLIOGRAFIA Y OTRAS FUENTES DE DOCUMENTACION

Corporación Nacional para el Desarrollo del Chocó, 1971. *Mapa de isohietas (cuenca del río San Juan).*

Espinal T., L. S. & E. Montenegro M., 1963. *Formaciones Vegetales de Colombia.* Publ. Inst. Geogr. A. Codazzi, Bogotá, D.E., 201 págs., 61 figs. y un mapa general.

Lellinger, D. B. & E. R. de la Sota, 1972. *Collecting Ferns in the Chocó*, Colombia. Amer. Fern Jour. *62* (1) : 1-8, 2 figs.

INGETED LTDA., *Lluvias mensuales en milímetros (de varias localidades del Chocó).*

Instituto Geográfico « Agustín Codazzi », 1955. *Mapa Vial del Departamento del Chocó, escala 1 : 500.000.*

— 1958. *Departamento Agrológico, Mapa Esquemático de suelos del Chocó, escala 1 : 1.500.000.*

— 1964. *Carta General de la República de Colombia, área Atrato-Truandó, 2 hojas, escala 1 : 100.000.*

— 1967. *Departamento Agrológico, Mapa General de Bosques.*

— 1970 *a*. *Mapa de Colombia, escala 1 : 1.500.000.*

— 1970 *b*. *Mapa del Departamento del Chocó, escala 1 : 500.000.*

— 1970 *c*. *Atlas Básico de Colombia,* 106 págs.

Servicio Meteorológico e Hidrológico Colombiano, *Datos diarios y frecuencias mensuales de lluvias (en milímetros) para varias localidades del Departamento del Chocó.*

— *Resumen anual de temperatura y humedad, para varias localidades del Departamento del Chocó.*

Sota, E. R. de la, 1972. *Las Pteridofitas y el epifitismo en Costa Rica (América Central).* Nova Hedwigia, *21* (2-4) : 401-465.

Villegas V., A. & S. Pinto R., 1967. *Inventario Forestal Nacional. Norte del Departamento del Chocó, Municipios de Acandí-Juradó-Riosucio.* Inst. Geogr. A. Codazzi, Dep. Agrológico, *3* (3) : 48 págs., 1 mapa, Bogotá, D.E.

POSIBILIDADES DE APLICACION DE UNA TECNICA ESTEREOMETRICA EN LA DETERMINACION DE LA FECUNDIDAD Y EN LOS CALCULOS DE LOS PROCESOS DE REABSORCION OVOCITARIA EN INVERTEBRADOS MARINOS [1]

Por HARALDO E. CHRISTIANSEN, MARIA E. CABRERA
y SONIA R. BRODSKY

RESUMEN

El presente trabajo es una tentativa de aplicación de un método estereométrico en la estimación del número ovocitario en maduración y residuales en la almeja amarilla *(Mesodesma mactroides)* y langostino *Hymenopenaeus muelleri)*. El volumen de los ovarios ha sido determinado mediante la utilización de un voluminómetro versátil, apto para trabajos con gran número de ejemplares. El recuento se efectuó en preparados microscópicos cuyos campos fueron elegidos totalmente al azar. Como instrumento óptico fue empleado el ocular Integrador de Plaquitas Reticuladas I Carl Zeiss/Oberkochen.

La determinación del número de ovocitos maduros se efectuó aplicando la fórmula de Weibel y Gómez:

$$N_V = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{N_A^{3/2}}{N_V^{1/2}}$$

Todos los resultados fueron analizados estadísticamente para así poder determinar los valores leídos por exceso o por defecto mediante la determinación de intervalos de confianza para "*t*" 0.05 de N_A y V_V.

SUMMARY

The present work is an essay of the possible uses of stereological or morphometric methods as a technique for estimating the number of ovocytes of marine invertebrates. For this purpose we employed one ovarie of almeja amarilla *(Mesodesma mactroides)* and ovaries of langostino *(Hymenopenaeus muelleri)* in different stages of maturation. These methods have also been used in the calculus of residual ovocytes of spent ovaries.

The volume of the ovarie were obtained by a self made voluminometer which sensibility is of about 0.02 cm^3. As optical device the Zeiss/Oberkochen Integrating Turret Eyepiece was employed. The numerical density per unit of volume

* Contribución del Instiuto de Biología Marina Nº 200.

of tissue have been assesed directly from histological slides stained with H. E. The positions of the eyepiece on the slides were randomly selected.

The number of ovocytes were obtained by means of Weibel and Gómez formulae where the coeficient β relates to the shape. Since the point counting method is a mathematical method, all results were statistically analysed and sources of error are defined.

Diferentes técnicas son aplicadas en las investigaciones que se realizan con el objeto de establecer el potencial biótico de los invertebrados marinos. En algunos casos estos métodos se reducen a un simple conteo de los ovocitos, óvulos o embriones adheridos a estructuras portadoras, contenidos en sacos ovígeros o cápsulas de incubación (Pinto Paiva, 1962; Fioroni, 1966; Penchaszadeh, 1971). Estos recuentos suelen complicarse cuando el número de elementos a contar es elevado; en estas circunstancias se recurre a diferentes procedimientos que permiten llegar a estimaciones aproximadas de la fecundidad.

Para aquellas especíes que liberan los embriones o los ovocitos en grandes cantidades, el recuento se hace en base al número de unidades evacuadas en partes alícuotas o en diluciones de agua de mar, como así también mediante la disección de los ovarios seguido del recuento ovocitario por medio de técnicas volumétricas o gravimétricas. Estas técnicas han sido preferentemente utilizadas en moluscos y crustáceos; en este último grupo la literatura sobre estimaciones de la fecundidad es particularmente abundante (Rao, 1968; Mohamed, 1970; George, 1970; Milton, Lindner y Cook, 1970; Costello y Allen, 1970), citando aquellos trabajos más actualizados.

En cuanto a las técnicas para estimar la cantidad relativa del desove de los moluscos, Loosanof (1966) para *Crasostrea virginica*, detalla como método usual, medir el grosor del tejido gonadal que prácticamente rodea la parte corporal en los ejemplares maduros. Para el caso de animales con cámara incubatriz *(Ostrea edulis)*, Cole (1941), efectúa cuidadosos lavados y pipeteos, en material fijado, para la extracción de los embriones, que se someten de esta forma a cómputo.

La estimulación al desove es otro de los métodos utilizados corrientemente. Luego de inducir ejemplares de *Ostrea edulis* y *Ostrea gigas*, Galtsoff (1930), controla la evacuación valiéndose de trazos quimográficos; el agua de mar conteniendo la evacuación es luego fuertemente agitada para extraer una muestra que es sometida a recuento. Ansell (1967) para *Mercenaria mercenaria* utiliza la excelente técnica de inducir periódicamente al desove mediante

la utilización de esperma. Con ello puede efectuar el recuento de los ovocitos evacuados por vez y verificar también la frecuencia de las expulsiones ovocitaria en el tiempo.

Para los mariscos argentinos son escasas las citas bibliográficas que versan sobre este tipo de investigaciones; esto es debido fundamentalmente a otras prioridades impresas a los estudios biológicos marinos. Mencionaremos los trabajos de Angelescu y Boschi (1959) efectuada en *Hymenopenaeus muelleri* mediante técnica gravimétrica y el efectuado por Coscarón (1959) en *Mesodesma mactroides* por medio de homogeinización y diluciones en solución fisiológica con recuento en cámaras de plancton.

Es frecuente que, por el gran número de unidades reproductoras liberadas y por su pequeño tamaño, algunas de estas técnicas ofrezcan dificultades que no permiten obtener estimaciones correctas; es por ello que consideramos de interés propugnar un nuevo método basado en el análisis cuantitativo de los cortes histológicos mediante el uso de técnicas estereométricas. La estereología cuya función es la de determinar el reparto de volúmenes de los diversos componentes en los tejidos y otras estructuras, puede ser de utilidad para estimar la fecundidad en aquellas especies donde el cálculo resulta difícil cuando para ello se aplican otros procedimientos de recuento.

La histología es habitualmente utilizada en los estudios de las distintas transformaciones que acontecen en el ciclo sexual de numerosos invertebrados, ya sea en condiciones naturales o como resultado de diversos experimentos (Lubet, 1959; Sastry, 1963; 1966, 1968; Galtsoff, 1964; Ropes, 1968; Lunetta, 1969; Christiansen y Scelzo, 1971; Christiansen y Olivier, 1971), es un método preciso para determinar el estado de la maduración sexual de la población y para ver las modificaciones que acontecen en las gonadas después del desove.

Al iniciar observaciones sobre el ciclo sexual de diferentes invertebrados (almeja amarilla, *Mesodesma mactroides*; camarón, *Artemesia longinaris*; langostino, *Hymenopenaeus muelleri* y vieira, *Chlamys tehuelcha*) se consideró de interés incluir una técnica que posibilitara la evaluación del potencial biótico de estos organismos que se obtuviera a partir del análisis cuantitativo de la superficie del corte histológico; infiriendo la numerosidad ovocitaria total o residual en el volumen del órgano estudiado. En un trabajo anterior (Christiansen *et al.*) ya fue encarada esta posibilidad en la vieira con excelentes resultados. Luego de efectuar algunas modificaciones al voluminómetro utilizado se han podido continuar estos

ensayos en otras especies. Para ello se eligieron ovarios en maduración avanzada y otros en distintos estados de postevacuación. La elección de estas especies es debida a que ya se han efectuado estudios previos aplicando otros procedimientos (Angelescu y Boschi, Op. cit.; Coscarón, Op. cit.) como así también porque presentan en su constitución gonadal, características tales que hacen necesaria la utilización de variantes interesantes en el método de cómputo y en la elección de los campos microscópicos, lo que permite dar una idea de la amplitud y bondad de la metodología estereométrica.

No es objeto de este trabajo hacer una evaluación de la fecundidad real o potencial, solamente se quiere establecer la posibilidad de aplicar un método que permita determinar el potencial biótico de algunos invertebrados en forma precisa y poder comparar así su eficiencia con los datos obtenidos mediante otras técnicas de uso corriente. También se quiere demostrar la aplicabilidad de esta metodología para la estimación del remanente ovocitario una vez producido el desove. En la mayoría de los animales marinos éste se caracteriza por la expulsión parcial de los elementos sexuales (Loosanoff, 1966; Ropes, 1968) y cuya incidencia numérica es importante determinar. Estos desoves residuales generalmente son seguidos por procesos necrobióticos masivos en ocasiones ligados a factores ecológicos (Suko, 1958); en estos casos acontecen interesantes modificaciones citológicas (Bluemink, 1970; Christiansen y Brodsky, 1971).

Consideramos que la factibilidad de aplicar este método rigurosamente matemático puede ser útil en el análisis de los datos concernientes a los cálculos de la fecundidad en algunos invertebrados, obteniéndose resultados precisos y susceptibles de ser analizados estadísticamente.

MATERIAL Y TECNICA

Como material de estudio se han utilizado un ovario de almeja amarilla, *Mesodesma mactroides* y cinco ovarios de langostino *Hymenopenaeus muelleri* provenientes respectivamente de Villa Gessell y de la pesca costera de la región de Mar del Plata; las recolecciones y capturas fueron efectuadas en los meses de setiembre y diciembre respectivamente. El material fue fijado en formol al 10 % e incluido en parafina. Para el análisis estereométrico se determinaron los volúmenes del material incluido previo escurri-

miento de la parafina superficial. Estas determinaciones fueron efectuadas con una precisión de 0,02 cm^3.

La gonada femenina de almeja amarilla fue seccionada en tres partes, los cortes resultantes, luego de coloreados, fueron examinados microscópicamente superponiendo el retículo cuenta puntos; este procedimiento se empleó con el objeto de poder calcular el área neta ocupada por la trama ovárica. Las zonas ováricas de langostino fueron seccionadas en distintos niveles y la inclusión cortada en cuatro estratos. Todos los preparados fueron coloreados con h. e.; los campos microscópicos resultantes fueron elegidos totalmente al azar y sometidos a conteo mediante la aplicación del ocular a revólver de plaquitas reticuladas de integración I Carl Zeiss/ Oberkochen, utilizándose para ello las placas de integradoras II y III (Lám. I, fig. 1 y 2) y el objetivo 10 x. Los índices y ecuaciones estereométricos están representados en la Tabla I.

Para los cálculos referentes a la densidad ovocitaria (N_V) se ha utilizado la ecuación Weibel y Gómez:

$$N_V = \frac{K}{\beta} \cdot \frac{N_A^{3/2}}{V_V^{1/2}}$$

esta ecuación tiene dos coeficientes, uno relacionado con la densidad volumétrica de los cuerpos en el volumen unitario y otro relacionado a sus configuraciones; β se relaciona con la forma y K con las configuraciones. El valor de β se obtiene como función de la

TABLA I

Símbolos estereométricos y ecuaciones estadísticas utilizadas

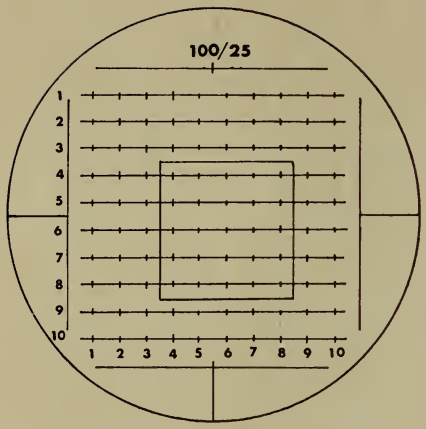
V : Volumen de la estructura o volumen/test.
V_V : Densidad volumétrica de las estructuras en el tejido.
N_V : Densidad numérica de las estructuras en el tejido.
N_A : Número de estructuras.
P : Número de puntos test.
${}^PP_A$: Proporción de puntos sobre el componente.

$$\delta = \sqrt{\frac{{}^PP_A\,(1 - {}^PP_A)}{P}} = \text{Error medio}$$

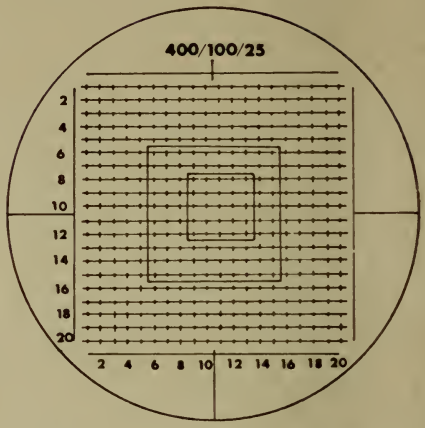
$$e_A = \sqrt{\frac{1 - {}^PP_A}{P \,.\, {}^PP_A}} = \text{Dispersión relativa}$$

$$P = \frac{1 - {}^PP_A}{e_A^2 \,.\, {}^PP_A} = \text{Número de puntos requeridos en el conteo para reducir el error medio}$$

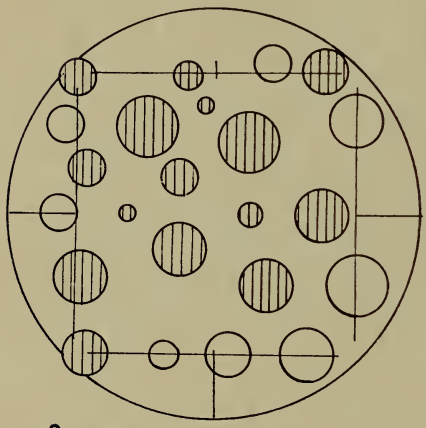
$\bar{x} \pm S_{\bar{x}} \,.\, t\ 0.05$ = Estimación del intervalo de μ.



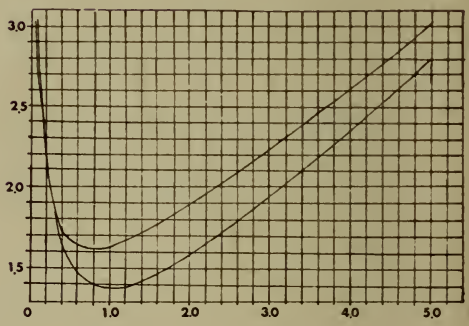
1



2



3



4

Lám. I.— 1, Plaquita de Integración II con 100 puntos, de los cuales 25 delimitados en el campo central; 2, Plaquita de Integración III con 400 puntos, de los cuales 100 o 25 delimitados en el campo central; 3, Método de recuento de partículas, se someten a conteo todas aquellas partículas delimitadas dentro del marco incluyendo aquellas con centro de gravedad en los márgenes superior e izquierdo (Partículas grisadas); 4, Coeficiente para elipsoides y cilindros como función de la razón de los ejes b/a. La curva inferior es la que corresponde a los elipsoides (según Weibel, 1969).

razón de los ejes *a* y *b* que generalmente existen en todos los ovocitos. Se obtiene directamente en el punto de coordenadas sobre la curva de la figura 2 de la Lám. I.

DESCRIPCION DEL VOLUMINOMETRO UTILIZADO

Un esquema del voluminómetro vBM 2 utilizado (voluminómetro Biología Marina 2), se puede apreciar en la fig. 1; es muy semejante al empleado y descripto para las determinaciones ováricas en la vieira (Christiansen *et al.* Op. cit.).

Consta de un sistema de sostén, de carga y escurrimiento además del complejo voluminométrico. El sistema de carga, descarga y escurrimiento tiene una base de hierro A, una guía B sobre la que se desliza el anillo protector C y el sistema de cierre D. El voluminómetro tiene además un cilindro interno F, cilindro externo E, espacio de descarga y los conductos de admisión y emisión J e I.

El cilindro interno presenta en su parte superior una lámina perforada circular sobre la que asienta una pieza maciza de bronce (complementaria de las vasijas de llenado), perforada en su centro para dar paso al sistema de admisión. Esta pieza presenta un asiento anular de goma P para hacer hermético el cierre.

El cilindro externo es más alto que el interno, forma con este último un espacio de descarga H que se continúa con el conducto de evacuación. Ambos cilindros, externo e interno van asentados sobre goma y se encuentran abulonados a la base de hierro. La guía sirve como medio de deslizamiento y fijación para el anillo protector y el sistema de cierre. Este último es usado solamente como medio de enrase tal como es utilizado en los sistemas de Yashnov o Robertson (1969). La parte voluminométrica consta de: bureta automática (no esquematizada en el diseño) y distintas vasijas de llenado. Estas pueden tener diferentes formas y su empleo dependerá del tamaño de las piezas cuyo volumen se desea determinar. Pueden ser cilíndricos, en este caso el enrase se efectúa por medio de la aguja. Pueden tener forma de vasijas cónicas unidas a un tubo central con enrase en el aforo. Estas vasijas van montadas sobre el asiento de una pieza cilíndrica de bronce (complementaria de la pieza maciza de admisión). El sistema a rosca de las piezas de bronce permiten sentar las vasijas, lográndose de esta manera un cierre hermético preciso y práctico que hace al instrumento apto para efectuar determinaciones sucesivas de volumen de distintos órganos en tiempo breve.

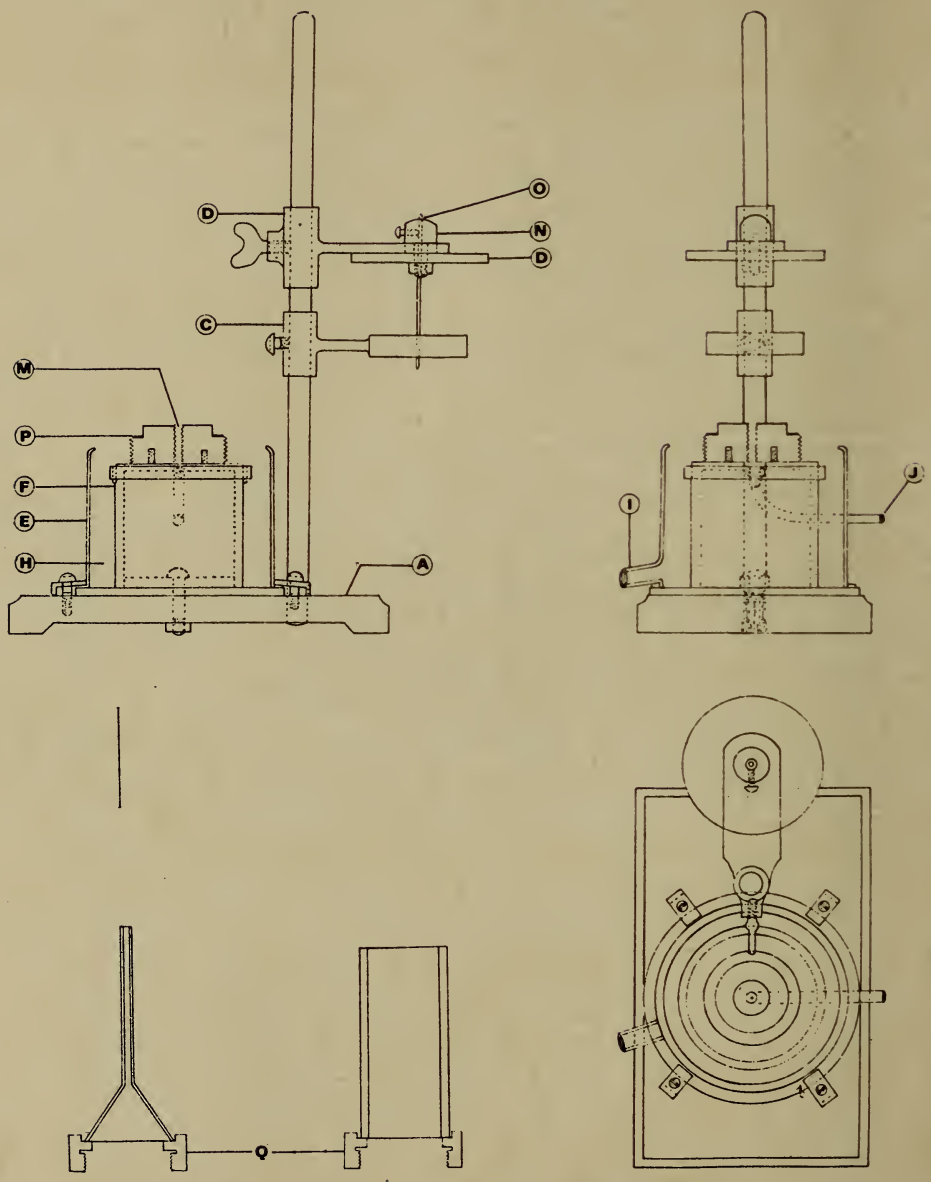


Fig. 1. — Esquema del voluminómetro vBM 2 utilizado en la determinación de los volúmenes del material analizado

DETERMINACION DEL NUMERO DE OVOCITOS MADUROS Y EN REABSORCION MEDIANTE LA APLICACION DEL OCULAR INTEGRADOR

En la mayoría de los recuentos realizados se ha procedido a efectuar 4 lecturas de 4 campos cada uno. Para la aplicación de la fórmula de Weibel y Gómez (pág. 6) se contaron como N_A todos los elementos celulares que están ubicados en la malla que forma el marco del retículo, incluyendo todos aquellos periféricos del margen superior e izquierdo con centro de gravedad en las líneas bordantes al sistema y como V_V se incluyen todas aquellas células en las cuales hacen impacto los puntos del retículo (Fig. 3, Lám. I).

Para el caso de la almeja amarilla, antes de proceder al recuento ovocitario hubo que determinar el volumen aproximado ocupado por la trama gonadal, dado que este tejido infiltra y es atravesado a su vez por diversas estructuras (músculo intersticial, intestino, ganglios nerviosos, hepatopáncreas, etc.). En estos casos es necesario estimar el volumen neto ocupado por la trama que interesa investigar. En este aspecto, la estereometría es particularmente precisa al permitir establecer relaciones de volumen entre distintos componentes mediante el simple sistema cuenta puntos. Estas relaciones de volúmenes entre los elementos se establecen mediante la suma de las superficies relativas de esos componentes en el área de corte; esto es equivalente al volumen relativo que estos ocupan respecto al volumen total del cuerpo. Para establecer esta igualdad basta superponer a las imágenes microscópicas en sucesivas lecturas, la grilla de puntos utilizada en los recuentos. Mediante la determinación del número de puntos que hacen impacto en la superficie de esos componentes (P_G, puntos sobre gonada) y dividiendo el número total de impactos por el número total de campos leídos dan por resultado la proporción de puntos sobre la gonada

$$^{P}P_G = \frac{P_G}{P}$$

el resultado para 119 campos analizados en tres niveles de gonada para la almeja amarilla fue:

1er. corte $^{P}P_G = \frac{1129}{4198} = 0{,}26$ para 47 campos mic.

2do. » $= \frac{1710}{2562} = 0{,}66$ » 45 »

3ro. » $= \frac{1755}{4132} = 0{,}42$ » 27 »

El volumen total de la masa tisular con la gonada incluida fue de 2,32 cm^3, porcentualmente el volumen estimado ocupado por la trama gonadal es del 44,66 %, el volumen calculado para la misma es de 1,03 cm^3.

El método estereométrico brinda posibilidades para ser utilizado de esta forma en aquellos animales que poseen gonadas que infiltran parte de la masa corporal (Ostreídos y Mitilidos). El recuento ovocitario para un ejemplar de almeja amarilla con la estimación promediada se encuentra en la Tabla II [1].

Mucho más simples son las lecturas efectuadas en aquellos organismos cuyos ovarios se encuentran bien delimitados o encapsulados tal como acontece en *Hymenopenaeus muelleri* (Lám. II, Figs. 1, 2, 3, 4, 5). En estos casos, la simple observación en diferentes niveles del ovario permite obtener una evaluación efectiva y rápida. La estimación de los resultados obtenidos se encuentran en las Tablas III y IV. La Tabla III detalla el recuento efectuado sobre elementos celulares en maduración total *a* de la Lám. II, Fig. 1. En la Tabla IV figura el cómputo hecho sobre los elementos en maduración avanzada (*a* de la Fig. 2, Lám. II).

Una de las características que muestran los animales marinos, es la de presentar en épocas posteriores al desove, cantidades variables de ovocitos en reabsorción y que son el resultado de expulsiones parciales. Esta reabsorción se produce principalmente por reabsorción reaccional por parte de las células foliculares y elementos celulares del conjuntivo, e intervención de interesantes mecanismos enzimáticos derivados de los gránulos vitelinos (Bluemink, 1970). El estado necrobiótico puede involucrar gran cantidad de células en conexión con factores ecológicos (Suko, 1958).

[1] Aparentemente, el ejemplar desovó por efectos del manipuleo y el mantenimiento en acuario. El número ovocitario en otras condiciones hubiera sido mayor.

TABLA II

Valores obtenidos (número de ovocitos en maduración total) en 4 lecturas de 4 campos c|u en tejido ovárico de Almeja amarilla, « Mesodesma mactroides » mediante la utilización de la Placa Integradora III obj. 10 x. Estimación del Intervalo de Confianza μ ($\bar{X} \pm S_{\bar{X}}$. « t » 0,05) y Calculo del error medio (δ) y Dispersión relativa (e_A).

V = 1,03 β = 1,42 Volumen unitario = 0,00045 cm³ L. T. = 70,1 mm

1ra. Lectura		2da. Lectura		3ra. Lectura		4ta. Lectura	
N_V	V_V	N_V	V_V	N_V	V_V	N_V	V_V
64	42	101	73	88	61	91	71
99	68	104	66	107	73	94	56
115	87	41	35	110	69	99	56
101	75	119	94	108	70	103	68
$\bar{x}$ 94,75	68/400	91,25	67/400	103,25	68,25/400	96,75	62,7/400
11.410.665		10.902.507		12.980.919		12.305.664	

Número ovocitos promedio : 11.899.938

N_A	64	99	115	101	101	104	41	119	88	107	110	108	91	94	99	103
V_V	42	68	87	75	73	66	35	94	61	73	69	70	71	56	56	68

N_V

$\bar{x} = 94,75$

$S = 19,45$

$S_{\bar{x}} = 4,86$

$\mu = 96,50 \pm 4,86 \,.\, 2,131 =$

$\mu = 96,50 \pm 10,356$

V_V

$\bar{x} = 66,50$

$S = 14,66$

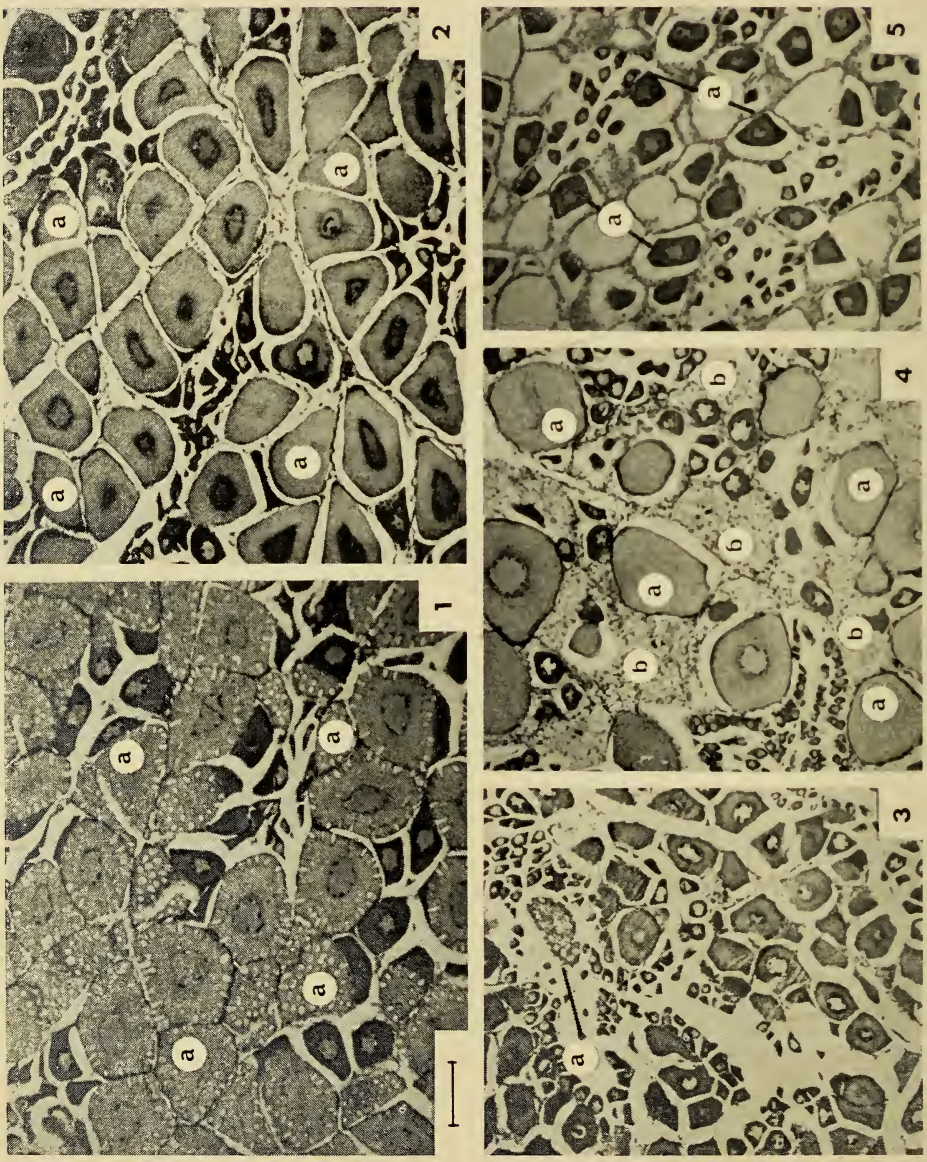
$S_{\bar{x}} = 3,66$

$\mu = 66,50 \pm 3,66 \,.\, 2,131 =$

$\mu = 66,50 \pm 7,799$

$\delta = 0,0058$

$e_A = 0,0087$



Lám. II. — Fotomicrografías correspondientes a cortes histológicos de ovarios de lungostino, *Hymenopenaeus muelleri* en distintas etapas de la maduración y evacuados con elementos ovocitarios residuales (todas las fotomicrografías sacadas con igual ampliación, el módulo indica 100). 1, Ovario en maduración total ; 2, Ovario en maduración avanzada ; 3, Ovario en crecimiento luego del desove, en *a* se puede ver un ovocito residual en maduración total ; 4, Ovario desovado con ovocitos residuales en avanzado estado de maduración *a*; ovocitos en avanzado estado de necrobiosis *b* ; 5, Ovario desovado en forma total ; en *a* se pueden apreciar ovocitos del remanente de reserva en crecimiento.

TABLA III

Valores obtenidos (número de ovocitos en maduración total) en 4 lecturas de 4 campos c/u en ovarios de langostino, «Hymenopenaeus muelleri» (Lám. II, fig. 1), mediante la utilización de la Placa Integradora II obj. 10 x. Estimación del Intervalo de Confianza μ ($\bar{x} \pm S_{\bar{x}} \cdot$ «t» 0,05) y un cálculo de error medio (δ) y dispersión relativa (e_A).

V = 2,70 β = 1,41 Volumen unitario = 0,00053 cm³ L. T. = 133 mm

1ra. Lectura		2da. Lectura		3ra. Lectura		4ta. Lectura	
N_V	V_V	N_V	V_V	N_V	V_V	N_V	V_V
29	69	32	80	28	75	25	58
35	79	29	62	29	78	34	73
32	72	32	77	37	87	29	72
35	71	27	76	33	81	37	70
$\bar{x}$ 32,75	72,70/100	30	73,75/100	31,75	80,25/100	31,25	68,25/100
794.664		692.275		723.348		769.184	

Número de ovocitos promedio : 744.868

N_A	29	35	32	35	32	29	32	27	28	29	37	33	25	34	29	37
V_V	69	79	72	71	80	62	77	76	75	78	87	81	58	73	72	70

N_A

$\bar{x} = 31,43$

$S = 3,59$

$S_{\bar{x}} = 0,89$

$\mu = 31,43 \pm 0,89 \cdot 2,131 =$

$\mu = 31,43 \pm 1,89$

V_V

$\bar{x} = 73,75$

$S = 7,15$

$S_{\bar{x}} = 1,78$

$\mu = 73,75 \pm 1,78 \cdot 2,131 =$

$\mu = 73,75 \pm 3,79$

$\delta = 0,010$

$e_A = 0,015$

TABLA IV

Valores obtenidos (número de ovocitos en maduración avanzada) en 4 campos de 4 lecturas c/u en ovarios de langostino, « Hymenopenaeus muelleri » (Lám. II, fig. 2), mediante la utilización del placa integradora II obj. 10 x. Estimación del intervalo de confiianza μ ($\bar{x} \pm S_{\bar{x}} \cdot$ « t » 0,05) y cálculo del error medio (δ). Dispersión relativa (e_A).

V = 0,87 ; = 1,49 Volumen unitario = 0,00053 cm³ L. T. = 130 mm

1ra. Lectura		2da. Lectura		3ra. Lectura		4ta. Lectura	
N_V	V_V	N_V	V_V	N_V	V_V	N_V	V_V
28	38	41	58	46	57	41	45
34	50	39	54	42	60	34	45
35	67	32	50	35	53	42	54
39	53	39	61	39	62	39	54
$\bar{x}$ 34	52/100	37,75	55,75/100	40,50	58/100	39	49,5/100
301.944		342.805		370.866		380.712	

Número de ovocitos promedio : 349.082

N_V	28	34	35	39	41	39	32	39	46	42	35	39	41	34	42	39
V_V	38	50	67	53	58	54	50	61	57	60	53	62	45	45	54	54

N_V

$\bar{x} = 37,81$

$S = 4,51$

$S_{\bar{x}} = 1,12$

$\mu = 37,81 \pm 1,12 \cdot 2,131$

$\mu = 37,81 \pm 2,386$

V_V

$\bar{x} = 53,81$

$S = 7,28$

$S_{\bar{x}} = 1,82$

$\mu = 53,81 \pm 1,82 \cdot 2,131$

$\mu = 53,81 \pm 3,88$

$\delta = 0,012$

$e_A = 0,023$

TABLA V

Valores obtenidos (Ovocitos Residuales en Maduración Total) en 3 lecturas de 4 campos c/u en Ovarios de Langostino « Hymenopenaeus muelleri » Lám. II, Fig. 3), mediante la utilización de la Placa Integradora II obj. 10 x. Estimación de Intervalo de Confianza ($\bar{x} \pm S_{\bar{x}} \cdot$ « t » 0,05) y Cálculo del error medio (δ), Dispersión relativa (e_A).

V = 0,57 Volumen unitario = 0,00053 β = 1,5 L. T. = 136

	1ra. Lectura		2da. Lectura		3ra. Lectura	
	N_V	V_V	N_V	V_V	N_V	V_V
	1	4	1	2	8	6
	2	5	2	6	14	36
	0	0	0	0	17	44
	0	0	0	0	9	14
$\bar{x}$	0,75	2,25/100	0,75	2/100	12	25/100
	3.096		3.311		59.479	

Número de ovocitos promedio : 21,962

N_A	1	2	0	0	1	2	0	0	8	14	17	9
V_V	4	5	0	0	2	6	0	0	6	36	44	14

N_A

$\bar{x} = 4,50$

$S = 5,99$

$S_{\bar{x}} = 1,73$

$\mu = 4,50 \pm 1,73 \cdot 2,201$

$\mu = 4,50 \pm 3,807$

V_V

$\bar{x} = 9,75$

$S = 14,75$

$S_{\bar{x}} = 4,26$

$\mu = 9,75 \pm 4,26 \cdot 2,201$

$\mu = 9,75 \pm 9,376$

$\delta = 0,0085$

$e_A = 0,0088$

TABLA VI

Valores obtenidos (Ovocitos Residuales en Maduración Avanzada) en 3 lecturas de 4 campos c/u en Ovarios de Langostino, «Hymenopenaeus muelleri» (Lám. II, fig. 4), mediante la utilización de la Placa Integradora II obj. 10 x. Estimación del Intervalo de Confianza μ ($\bar{x} \pm S_{\bar{x}}$. «t» y Cálculo del error medio (δ), Dispersión relativa (e_A).

V = 0,87		= 1,42		Volumen unitario = 0,00053	
1ra. Lectura		2da. Lectura		3ra. Lectura	
N_A	V_V	N_A	V_V	N_A	V_V
16	23	9	21	14	36
7	13	17	23	9	25
6	13	14	34	3	7
10	23	14	29	7	19
$\bar{x}$ 9,75	19,25/100	13,50	26,75/100	8,25	21,75/100
80.409		111.260		58.912	

Número de ovocitos promedio : 83,527

N_A	16	7	6	10	9	17	14	14	14	9	3	7
V_V	28	13	13	23	21	23	34	29	36	25	7	19

N_A

$\bar{x} = 10,5$

$S = 4,41$

$S_{\bar{x}} = 1,27$

$\mu = 10,5 \pm 1,27 \cdot 2,201$

$\mu = 10,5 \pm 2,79$

V_V

$\bar{x} = 22,58$

$S = 8,67$

$S_{\bar{x}} = 2,5$

$\mu = 22,58 \pm 2,5 \cdot 2,201$

$\mu = 22,58 \pm 5,50$

$\delta = 0,012$

$e_A = 0,054$

TABLA VII

Valores obtenidos (efectivo ovocitario de reserva en crecimiento) en 4 lecturas de 4 campos c u en ovarios de langostino, « Hymenopenaeus muelleri » (Lam II, fig. 5), mediante la utilización de las placas integradoras II, III/400 y III/100. obj. 10 x.

V = 0,87		3 = 1,43		L. T. = 143	
	1ra. Lectura		2da. Lectura		
	P. II. Vol. Unit. : 0,00053		P. II/400. Vol. Unit. : 0.00045		
	N_A	V_V	N_A	V_V	
	39	14	35	54	
	43	8	32	39	
	25	13	53	64	
	39	20	40	80	
x	36,5	13,75/100	40	59,25/400	
	682.656		904.644		

	3ra. Lectura		4ta. Lectura	
	P. III/100 Vol. Unit.: 0.000048		P. III/100 Vol. Unit.: 0,0000:8	
	N_A	V_V	N_A	V_V
	11	19	9	13
	7	18	9	19
	13	21	7	10
	7	14	5	8
$\bar{x}$	9,50	18/100	7,50	12,5/100
	870.000		743.125	

Número de ovocitos promedio : 800.106

Estas razones indujeron a efectuar cálculos preliminares sobre el número de elementos residuales al desove con miras de encarar futuros trabajos morfométricos por medio de la evaluación cuantitativa en distintas especies; la figura 3 de la Lámina II pertenece a un ovario en activa proliferación luego de acontecido el desove, en *a* se puede ver a uno de los elementos residuales sobre cuya presencia en distintos campos microscópicos se efectuó el cómputo detallado en la Tabla V. La numerosidad de elementos residuales puede llegar a ser elevada (Tabla VI) y estar acompañada por otros ovocitos necrobióticos en avanzado estado de disolución (Lám. II, Fig. 4; en *a* se observan ovocitos en maduración avanzada, *b* ovocitos con procesos necrobióticos). La Fig. 5, Lám. II pertenece a un ovario desovado totalmente; el cómputo se ha centrado en este caso sobre los elementos en crecimiento *a*, la estimación se encuentra en la Tabla VII.

Todos los resultados han sido analizados estadísticamente calculándose el error medio (δ), la dispersión relativa (e_A) y el intervalo de confianza para μ ($\bar{X} \pm S_{\bar{x}}$. "*t*" 0.05) para los valores N_A y V_V. Estos cálculos permiten verificar y estimar los límites de variación de la población celular estudiada y establecer de esta forma el número de campos que es menester contar para llegar a valores de estimación deseados o aceptables a los fines de la investigación comprendida.

BIBLIOGRAFIA

Angelescu, V. y E. E. Boschi, 1959. *Estudio biológico pesquero del langostino de Mar del Plata en conexión con la operación Nivel Medio.* — Serv. Hidrogr. Naval, H. 1017: 1-135.

Ansell, A. Dr., 1967. *Egg Production of* Mercenaria mercenaria. — Limnology and Oceanography, Vol. 12, Nº 1: 176-178.

Boschi, E. E., 1963. *Los camarones comerciales de la familia* Penaeidae *de la costa Atlántica de América del Sur.* — Bol. Inst. Biol. Marina, Mar del Plata, Nº 3, 1-39.

— 1969 *b. Estudio biológico pesquero del camarón* Artemesia longinaris *Bate de Mar del Plata.* — Bol. Inst. Biol. Marina, Nº 18: 1-47, Mar del Plata.

— 1969 *a. Crecimiento, migración y ecología del camarón comercial* Artemesia longinaris *Bate.* — FAO Fish. Rep. Nº 57 (3): 833-846. Méjico 1967.

Bluemink, J. G., 1970. *Parentesco entre gránulos vitelinos y lisosomas.* — Revista Zeiss, 73: 95-99.

Christiansen, H. E. y Brodsky, S. R., 1971. *Procesos necrobióticos en las gonadas de organismos marinos.* — Vº Congreso Latinoamericano de Zoología, 18-23 Oct. Montevideo, Uruguay.

Christiansen, H. E. y Marcelo A. Scelzo, 1971. *Ciclos de maduración sexual y*

observaciones sobre la morfología del aparato genital del camarón Artemesia longinaris *Bate (Resultados preliminares).* — CARPAS. Vº Período de Sesiones 22-26 de marzo (5) D. Téc. 16.

Christiansen, H. E. y S. R. Olivier, 1971. *Sobre el hermafroditismo de* Chlamys tehuelche *D'Orb. 1848 (Pelecipoda, Filibranquia, Pectimidae).* — An. Soc. Sci. Arg. Tomo CXCI, III, IV, 155-127.

Cole, H. A., 1941. *The Fecundity of* Ostrea edulis. — J. Mar. Biol. Ass. U. K. 25: 243-260.

Coscaron, S., 1959. *La almeja amarilla* (Mesodesma *(T)* mactroides *Desh) de la costa de la Provincia de Buenos Aires.* — AGRO Publ. Téc. 1 (3) 1-66.

Costello, T. J. y Donald M. Allen, 1970. *Synopsis of biological date on the pink shrimp* Penaeus duoranum duoranum *(Burkehkoad, 1939).* — Actas de la conferencia científica mundial sobre biología y cultivo de camarones y gambas, Méjico, 1970. FAO Fisheries Reports, Nº 57, Vol. 4, pp. 1499.

Dos Santos, E. P., G. S. Neiva y H. Valentini (1971). *Curva de Reproduçao da populaçao de camarao sete barbas,* Xiphopeneus kroyeri *(Hiller), de Bahia de Santos.* — Bol. do Inst. de Pesca Vol. Nº 3, 15-22.

Fioroni, P., 1966. *Un Nouveau cas de Rotation des Aeufs Nutritifs chez un Gasteropode Prosobrauche Marin.* — Vie et Milieu XVII (I-A): 109-119.

Galtsoff, P. S., 1930.*The Fecundity of the Oyster.* — Science 72: 97-98.

— 1964. *The American Oyster* Crassostrea virginica *Gmelin Fish.* — Bull of the Fish and Wildlife. Service Vol. 64, 480 pp.

George, M. J., 1970. *Synopsis of biological data on the penaeid praun* Metopenaeus dobsoni *(nuers, 1878).* — Actos de la conferencia científica mundial sobre biología y cultivo de camarones y gambas. Méjico, 1970. FAO Fisheries Reports Nº 57. Vol. 4 pp., 1335.

— *Synopsis of biological Data on the penaeid Praun* Metopenaeus affiris *(H. Milne Edwards, 1837).* — Actos de la conferencia científica mundial sobre biología y cultivo de camarones y gambas, Méjico, 1970. FAO Fisheries Reports Nº 57, Vol. 4, p. 1359.

Giese, Arthur C., 1959. *Comparative physiology. Annua reproductive cycle of marine invertebrates.* — Annual Reviev of Physiology. Vol. 21: 547-575.

Gruffyd, L. D. y Beamont, A. R., 1970. *Determination of Optimum concentration of eggs and spermatozoa for the production of normal larvae in* Pecten maximus (Mollusca lamellibranchia). — Helgoländer wiss. Meereunters. *20,* Nº 1-4 Hamburg: 486-497.

Loosanoff, V. L. y H. G. Davis, 1963. Rearing of Bivalve Molluscos. — Advances Marine Biology, Vol. I. Academic Press, pp. 1-135.

Loosanoff, V. L., 1966. *Gonad Development and Discharge of Spawn in Oysters of Long Island Sound.* — Biol. *Bull.* 129 (3): 546-561.

Lubet, P., 1959. *Recherches sur le cycle sexuel et l'emission des gametes chez les Mytilides et les Pectinides.* — Rev. Trav. Inst. Peches Marit., 23 (4): 389-548.

Lunetta, E. J., 1969. *Fisiología da reproduçao dos mexilhoes* (Mytilus perna). Fac. Filos. Cienc. Letras. Univ. Sao Paulo. Bol. Nº 324. Zool. Biol. Marina, 26: 33-115.

Margalef, R., 1962. *Comunidades naturales.* — Publ. Esp. Inst. Biol. Mar. Univ. Puerto Rico, 469 P.

Milton, J., Lindner y Harry L. Cook, 1970. *Synopsis of biological Data on the*

white shrimp Penaus setiferus *(L. 1767).* — Actos de la conferencia científica mundial sobre biología y cultivo de camarones y gambas. Méjico, 1970. FAO Fisheries Reporst Nº 57. Vol. 4, pp. 1439.

Mohamed, K. H., 1970. *Synopsis of biological data on the Indian Praun* Penaeus indicus *H. Milne Edwards, 1837.* — Actos de la conferencia científica mundial sobre biología y cultivo de camarones y gambas. Méjico, 1970. FAO Fisheries Reports. Nº 57, Vol. 4 pp. 1267.

Never, H., 1966. *Quantitative analysis with the microscope.* — Zeiss Information Nº 60. Carl Zeiss. Oberkochen/Würt.

Olivier, S. R.; D. A. Capezzani; J. I. Carreto; H. E. Christiansen; V. J. Moreno; J. E. Aispun de Moreno y P. E. Penchaszadeh, 1971. *Estructura de la comunidad, dinámica de la población y biología de la almeja amarilla* (Mesodesma mactroides *Desh, 1854) en Mar Azul (Pdo. Gral. Madariaga Bs. As. Argentina).* — Proy. Des. Pesquero. Publ. 27, Serie Inf. Téc.: 90 pp.

Penchaszadeh, P. E., 1971. *Observaciones sobre la reproducción y ecología* Dorsanum moniliferum *(Valenciennes 1834)* (Gasteropoda, Buccinidae) *en la región de Mar del Plata.* — Neotropica, Vol. 17, Nº 53: 49-54.

Pinto Paiva, Melquíades y Raimundo Saraiva Da Costa, 1962. *Sobre os ovos de* Macrobrachium aconthurus *(Wiegmann, 1836) Pearse 1911.* — Bol. Soc. Cear. Agrn., 3:37-40; Junho 1962. Fortaleza Ceara.

Rao, Vedayasa, P., 1968. *Maduration and spawning of the penaeids prawns of the South West Coast of India FAO.* — Fish. Rep. 57 (2): 285-302, Méjico.

Robertson, A. A., 1969. *And Improved apparatus for determining plankton volume.* — Fisheries Bull., 6: 23-26.

Ropes, J. W., 1968. *Reproductive cycle of the surf clam* Spisula solidissima. — The Biol. Bull., Vol. 135, Nº 2.

Sastry, A. N., 1963. *Reproduction of the bay scallop* Aequipecten irradians *(Lamarck). Influence of temperature on Maduration and Spawning.* — Biol. Bull., Vol. 125, Nº 1: 146-153.

Sastry, A. N., 1966. *Temperature effects in reproduction of the Bay Scallop.* A. irradians. — Biol. Bull. Bol., 130, Nº 1: 118-134.

— 1968. *The relationships among Food, Temperature and Gonad development of the Bay Scallops* Aequipecten irradians. — Physiological Zoology, Vol. 41, Nº 1, January 1968; 44-53.

Schaefer, A., 1970. *Bases matemáticas de la microesteorología.* — Microskopion 18 + 19. Wild Heerbrugg 3-13.

Shea, S. M., 1962. *The statistic Aproach in Histology.* — J. Theoret Biol. 3: 111-122.

Snedecor, G. M., 1964. *Métodos estadísticos aplicados a la investigación agrícola y biológica.* — Compañía Editorial Continenta S. A. México 626.

Suko, Tetsuya, 1958. *Studies on the Development of the Crayfish. The histophysiological Changes of the developmental ovaries influenced by the condition of darkness.* — The Science Reports of the Saitama. University. Series B, Vol. III, Nº 1: 67-78.

Underwood, E. E., 1969. *Stereology on the quantitative evaluation of microstructures.* — Journal of Microscopy, Vol. 89, april: 161.

Weibel, Z. R. y D. N. Gómez, 1962. *A principle for counting tissue structures on randon section.* — J. Appl. Physiology, 17: 343.

INDICE GENERAL DEL TOMO CXCIV

CENTENARIO DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA 3

BIBLIOGRAFÍA 49

SERIE II. CIENCIAS APLICADAS

E. MEURISSE, O. RAPOPORT Y J. F. WESTERKAMP, Estudio de la relajación dieléctrica de 2- y 3-aminopiridinas en la región de microondas (3 cm y 8 mm) 105

HORACIO LLAMBÍAS Y JUAN C. FUENTES, Aplicación de la cromatografía sobre papel a la determinación de cobre, con resultados sobre muestras de la zona Alcaparrosa. Provincia de San Juan, República Argentina 125

ALBERTO HUGO PUPPO, Los teoremas de energía en la mecánica del sólido. 199

ANALES DE LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

J. C. VARELA, E. PEREIRA Y T. G. KRENKEL, Actividad de la montmorillonita en el sistema reológico bentonita-agua 51

P. J. BRUNA, J. E. SICRE Y H. J. SCHUMACHER, Reacciones de los átomos de flúor y de los radicales FO con compuestos N, O, F. I) Observaciones respecto del comportamiento de los átomos de flúor y radicales FO frente al ONF, FNO_2 y NO_3F. II) La cinética y el mecanismo de la reacción fotoquímica entre monóxido de diflúor (F_2O) y el nitrato de flúor (NO_3F) 69

A. CHAROLA, R. JURIO Y R. MANUELE, Determinación de la constante de equilibrio del ácido cianhídrico por titulación argentimétrica y alcalimétrica simultáneas 81

SANTIAGO R. OLIVIER, ANAMARÍA ESCOFET, PABLO PENCHASZADEH Y JOSÉ M. ORENSANZ, Estudios ecológicos de la región estuarial de Mar Chiquita (Buenos Aires, Argentina). II. Relaciones tróficas interespecíficas 89

CELSO MARTÍNEZ, ALEJANDRO J. ARVÍA Y JORGE A. WARGON, La cinética y el mecanismo de la reducción electroquímica del ión amonio disuelto en dimetil-sulfóxido sobre platino 135

ALFREDO J. CUERDA, Estudio biofacial comparado entre las faunas Eopaleozoicas Bonaerenses y del Oeste Argentino 181

Héctor M. Pucciarelli, Relaciones entre huesos wormianos y otros rasgos neurocraneanos sobre un grupo racial homogéneo..... 233

Elías R. de la Sota, Las pteridofitas y el epifitismo en el departamento del Choco (Colombia)..... 245

Haraldo E. Christiansen, María E. Cabrera y Sonia R. Brodsky, Posibilidades de aplicación de una técnica estereométrica en la determinación de la fecundidad y en los cálculos de los procesos de reabsorción ovocitaria en invertebrados marinos..... 279

Comisión de Redacción de los

ANALES DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

Dr. Jorge A. L. Brieux
Ing. Agr. Arturo Burkart
Dr. Horacio H. Camacho
Dr. Pedro Cattaneo
Ing. Roberto D. Cotta
Cap. de Fragata (R) Luis M. de la Canal
Dr. José M. Gallardo
Dr. Juan A. Izquierdo
Clmte. (R) Rodolfo N. M. Panzarini
Ing. Agr. José A. Pastrana
Dr. Luis A. Santaló
Dr. Otto Schneider
Dr. José Federico Westerkamp

NORMAS PARA LOS AUTORES

1. ANALES publica unicamente trabajos originales e inéditos ; solamente por excepción podrá incluir trabajos cuya noticia se haya dado por otra publicación.
2. La publicación en ANALES es gratuita. Las separatas que soliciten los autores (o las entidades a que estén vinculados) son con cargo a los mismos. El requerimiento deberá hacerse por escrito y antes de iniciar la impresión.
3. Los autores son personalmente responsables de la tesis y del contenido de sus trabajos y deberán realizar las correcciones de las pruebas de imprenta de dichos trabajos.
4. La Sociedad Cientifica Argentina se reserva el derecho de rechazar cualquier trabajo que sea sometido para publicación en ANALES, si así lo considerara conveniente.
5. Los trabajos deberán ser presentados escritos a máquina, a doble espacio, en papel tamaño oficio o carta, utilizando una sola de las caras del papel y redactados en castellano. Las fórmulas podrán ir manuscritas y deberán ser suficientemente claras para la labor de la imprenta. Los gráficos se dibujarán en tinta china, o por otro medio, de manera tal de permitir la fácil y buena preparación de los clisés ; esto último es aplicable a todo tipo de ilustración. La cantidad será la mínima compatible con las necesidades de la buena comprensión del trabajo.
6. Los trabajos, luego de su título, llevarán un resumen en castellano y otro en idioma extranjero, éste último de no más de 150 palabras. Dichos resúmenes deberán señalar el problema planteado, la indicación de los procedimientos y procesos y las conclusiones a que se arribe, y hacer referencia sobre la precisión de los resultados, todo ello de manera sintética.
7. Los escritos originales, destinados á la Dirección de ANALES, serán remitidos a la Administración de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145, Capital Federal, a efectos de registrar fecha de entrega y posterior envío al Director.
8. La publicación de los trabajos, una vez aceptados, estará sujeta a las posibilidades de la Sociedad y a las exigencias de diagramación de ANALES. La Sociedad se reserva el derecho de determinar la entrega de ANALES en la cual aparecerán los trabajos.

Correo Argentino
Cent. (B)

FRANQUEO PAGADO
Concesión Nº 1186

TARIFA REDUCIDA
Concesión Nº 6247

BRITISH MUSEUM
14 AUG 1973
NATURAL HISTORY

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

DIRECTOR : Dr. ANDRES O. M. STOPPANI

ENERO-FEBRERO 1973 — ENTREGAS I-II — TOMO CXCV

SUMARIO

Pág.

SERIE I. CIENCIAS, Nº 30

CARLOS A. LEGUIZAMÓN, OSVALDO O. BETTI Y ELMA A. A. TENREYRO, Zona de mezclado total. Un nuevo método radiocardiográfico 3

SERIE II, CIENCIAS APLICADAS, Nº 32

ANTONIO MARTÍNEZ, El género *Neogutierrezia* Martínez, 1953. (Col. Scarab. Melolonth. Pachydemini) 25

ANALES DE LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

RICARDO A. RONDEROS, Notas para una revisión de la subfamilia *Ommexechinae*. I. Tribu « Conometopini ». (Orthoptera, Acrididae) 43

P. H. TEDESCO Y V. B. DE RUMI, Complejos de cromo (III) y de aluminio con formiato en solución acuosa 63

RICARDO VARELA, Edad Rubidio-Estroncio de las rocas ígneas de La Mascota-La Hermita, partido de Saavedra, Provincia de Buenos Aires 71

M. E. TERUGGI, J. O. KILMURRAY Y L. DALLA SALDA, Los dominios tectónicos de la región de Tandil 81

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1973